



Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire

Nabila Ghribi

► To cite this version:

Nabila Ghribi. Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire. Matériaux. Université de Limoges; University of Sfax, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0003 . tel-01131811

HAL Id: tel-01131811

<https://theses.hal.science/tel-01131811>

Submitted on 16 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE n°522

Sciences et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique



Faculté des Sciences et Techniques
SPCTS-UMR7315
MESLAB

UNIVERSITE DE SFAX

Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique



Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES ET DE SFAX

Spécialité : Matériaux céramiques et traitement des surfaces

Présentée est soutenue publiquement le 26 janvier 2015 par:

NABILA GHRIBI

**Synthèse, caractérisations structurale et élastique
de nouveaux matériaux tellurites
pour des applications en optique non linéaire.**

Jury:

Président: Abdelhamid Ben Salah, Professeur, Université de Sfax

Rapporteurs: Rached Ben Hassen, Professeur, Université de Tunis El Manar
Tanguy Rouxel, Professeur, Université de Rennes I

Examineurs: Maggy Colas, Chargée de recherches CNRS, Université de Limoges
Ahlem Kabadou, Professeur, Université de Sfax
Philippe Thomas, Directeur de recherches CNRS, Université de Limoges

Invitée: Rim Karray, Maître assistante, Université de Sfax

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en co-tutelle entre le Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement des Surfaces (SPCTS) à Limoges et le Laboratoire des Sciences de Matériaux et de l'Environnement (MESLAB) à Sfax. Je remercie vivement Monsieur Thierry Chartier et Monsieur Abdelhamid Ben Salah, les directeurs respectifs de SPCTS et MESLAB, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires durant ces trois années.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Philippe Thomas et Madame Ahlem Kabadou, pour avoir accepté de diriger ce travail de thèse, pour leurs encouragements et leurs confiances, et surtout pour leurs qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame Maggy Colas, chargée de recherche CNRS, pour avoir dirigé cette thèse, ses connaissances sont un précieux atout pour faire avancer cette thèse, et pour son soutien moral aux moments les plus difficiles.

De la même manière j'adresse mes sincères remerciements à Madame Rim Karray, son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et remarques m'ont été très favorables et importants pour passer ce travail dans de bonnes conditions.

Je suis reconnaissante à Monsieur Tanguy Rouxel, professeur à l'université de Rennes I, et Monsieur Rached Ben Hassan professeur à l'Institut Supérieur des Sciences Biologiques Appliquées de Tunis, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour le grand intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie vivement Monsieur Jean René Duclère pour ses précieuses discussions et conseils qui m'ont été profitables tout au long de cette thèse surtout sur la partie optique.

Je vais poursuivre mes remerciements en exprimant ma gratitude à Julie cornette ingénieur de recherche à SPCTS pour son aide précieux à la spectroscopie vibrationnelle et aux mesures spectroscopiques, et pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Beaucoup de personnes ont fortement contribué à la réalisation de ce travail et avec qui nous avons collaboré. Je remercie Monsieur Thierry Chotard, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences des Céramique de Limoges, pour les mesures par échographie ultrasonore, Monsieur Fabrice Célarié maître de conférences à l'Université de Rennes I (département mécanique et verres de l'Institut de Physiques de Rennes) pour les mesures d'excitations par impulsions, et notamment pour ses explications et sa gentillesse. Je remercie également Monsieur Marc Dussauze (ISM, Bordeaux) pour les mesures de réflectivité spéculaire Infrarouge et enfin,

Monsieur Tomokatsu Hayakawa professeur à l'institut NITECH de Nagoya pour la mesure de l'optique non linéaire.

Bien sûr je n'oublie pas les « petits jeunes » qui m'ont aidé à travers de stages, Paul, Arnaud, Keiichi et qui j'ai eu l'occasion de les co-encadrer.

Je souhaiterais associer dans mes remerciements tous les membres de l'axe 3 du SPCTS et au membre du MESLAB, chercheurs, techniciens, secrétaires et étudiants.

Et le meilleur pour la fin, bien évidemment je voudrais témoigner toute ma reconnaissance et bien plus encore, à ceux qui sont chers à mon cœur, mes parents, mon fiancé, mes frères, mes sœurs, mes amis, pour l'amour, le soutien les encouragements et la confiance qu'ils m'ont toujours prodigués ... merci infiniment.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction générale	17
Chapitre I: Etude bibliographique	
I. Généralité sur les verres	23
II. Rappel sur les phases cristallines à base de TeO_2	26
II-1. Rappel sur quelques variétés polymorphiques du dioxyde de tellure	26
II-1-1. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	27
II-1-2. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	28
II-2. Les matériaux tellurites	30
II-2-1. Influence de la nature du modificateur	31
a. Cas des cations faibles.....	31
b. Cas des cations forts.....	32
III. Etude structurale du verre de TeO_2	33
IV. Etude bibliographique des systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$.....	36
IV-1. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	36
IV-1-1. Etude à l'équilibre.....	36
a. Diagramme de phase	36
b. La phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	38
IV-1-2. Etude hors équilibre	40
a. Domaine vitreux	40
b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	41
IV-2. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	43
IV-2-1. Etude à l'équilibre.....	43
a. La phase cristallisée TiTe_3O_8	43
IV-2-2. Etude hors équilibre	46
a. Domaine vitreux	46
b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	47
IV-3 Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$	49
IV-3-1. Etude à l'équilibre.....	49
a. Rappel sur la phase cristallisée GeTe_2O_6	49
IV-3-2. Etude hors équilibre	51
a. Domaine vitreux	51
b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$	52
V. Rappels bibliographiques sur les études des propriétés élastiques des verres	55
V-1. Les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	57
V-2. Les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	59
VI. Rappels bibliographiques sur les études des propriétés optiques des verres tellurites.....	60

VII. Conclusion	63
Références bibliographiques chapitre I	65
Chapitre II: Méthodes de synthèse et techniques expérimentales	
I. Les produits de départ	73
I-1. Le dioxyde de tellure : TeO_2	73
I-2. Le dioxyde de titane : TiO_2	74
I-3. Le monoxyde de zinc : ZnO	74
I-4. Le dioxyde de Germanium : GeO_2	75
II. Les conditions de synthèse	76
II-1. Préparations des compositions vitreuses pour la détermination du domaine vitreux au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$.....	76
II-2. Préparations des compositions vitreuses pour la détermination du domaine vitreux au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$.....	76
II-3. Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$	77
II-4. Préparations des pastilles vitreuses au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$.....	77
III. Méthode d'analyse	78
III-1. Caractérisation physique et thermique.....	78
III-1-1. Mesure de masse volumique	78
a- Mesure par pycnométrie	79
b- Mesure par la méthode de la poussée d'Archimède	79
III-1-2. Analyse Thermique (Analyse calorimétrique différentielle)	79
III-2. Caractérisation structurale.....	80
III-2-1. Diffraction des rayons X	80
III-2-2. Diffusion Raman	81
a. Description classique.....	82
b. Description quantique	83
c. Règles de sélection.....	86
d. Dispositif expérimental	86
III-2-3. Spectroscopie Infrarouge	88
a. Principe	88
b. Conditions expérimentales.....	89
c. Analyse des spectres de réflectance spéculaire infrarouge.....	90
III-3. Caractérisation mécanique	92
III-3-1. Echographie ultrasonore.....	92
a. Définition	92
b. Les ondes longitudinales et transversales	93
c. Dispositif expérimental	94
d. Déterminations des vitesses longitudinales et transverses	95
III-3-2. Technique d'excitation par impulsion.....	96
a. Définition	96
b. Frottement interne	97

c. Montage expérimental.....	98
III-4. Caractérisation optique.....	100
III-4-1. Mesure d'indice de réfraction linéaire par ellipsométrie spectroscopique.....	100
a. Définition	100
b. Principe de la mesure	101
III-4-2. Spectroscopie UV-Visible et proche IR	102
III-4-3. Mesures optiques non linéaires: Z-scan	103
a. Rappel sur l'optique non linéaire	103
b. Montage expérimental pour la détermination de $\chi^{(3)}$	104
Références bibliographiques chapitre II.....	107

Chapitre III:

Etude structurale des verres au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

I. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$	109
I-1. Domaine vitreux	109
I-2. Caractérisations physiques	111
I-2-1. Mesure de la masse volumique	111
I-2-2. Analyse thermique	112
I-2-4. Etude de la cristallisation des échantillons vitreux	117
I-3. Etude structurale	120
I-3-1. Approche par spectroscopie de diffusion Raman	121
I-3-2. Approche par réflectivité spéculaire Infrarouge.....	128
II. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$.....	134
II-1. Domaine vitreux	134
II-2. Caractérisations physiques.....	135
II-2-1. Mesure de la masse volumique.....	135
II-2-2. Analyse thermique.....	136
II-3. Etude structurale.....	139
II-3-1. Approche par spectroscopie de diffusion Raman	139
II-3-2. Approche par réflectivité spéculaire infrarouge	146
III. Influence de l'ajout de TiO_2 ou GeO_2 sur les verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	151
IV. Conclusion	153
Références bibliographiques chapitre III	154

Chapitre IV:

Etude des propriétés élastiques des verres au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

I. Etude des propriétés élastiques des verres du système TTZ	157
I-1. Etude à température ambiante par échographie ultrasonore	157
I-1-1. Description de la technique.....	157
I-1-2. Résultats.....	158
I-1-3. Discussion.....	163
I-1-4. Rôle du dioxyde de titane	172
I-2. Etude en fonction de la température par la technique de résonance	173
I-2-1. Description de la technique.....	174

I-2-2. Résultats.....	175
I-2-3. Discussion.....	177
II. Etude des propriétés élastiques des verres du système TGZ	181
II-1. Etude à l'ambiante par échographie ultrasonore.....	181
II-1-1 Résultats	181
II-1-2. Discussion.....	183
II-1-3. Rôle du dioxyde de germanium.....	188
II-2. Etude en fonction de la température	189
III. Comparaison du rôle de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de titane sur les tellurites de zinc	190
IV. Conclusion	193
Références bibliographiques chapitre IV	194

Chapitre V :

Etude des propriétés optiques des verres au sein des systèmes

TeO₂-TiO₂-ZnO et TeO₂-GeO₂-ZnO

I. Propriétés optiques des verres du système TTZ.....	197
I-1. Détermination de l'indice de réfraction linéaire	197
I-1-1. Données de spectroscopie de transmission optique UV-Vis-proche IR	197
I-1-2. Données d'ellipsométrie spectroscopique	200
I-2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	201
I-3. Extraction de grandeurs relatives à la nature de la liaison chimique.....	207
I-4. Indice de réfraction et polarisabilité	210
I-5. Mesure de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre ($\chi^{(3)}$)	215
II. Propriétés optiques des verres du système TGZ.....	219
II-1. Transmission optique dans l'UV-Vis –proche IR.....	219
II-2. Détermination de l'indice de réfraction linéaire	220
II-3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	221
III. Effet de TiO ₂ et de GeO ₂	225
IV. Conclusion	226
Références bibliographiques chapitre V	228
Conclusion générale.....	230

Liste des figures

Figure I- 1. Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux [LAS 04] du composé SiO_2	24
Figure I- 2. Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.....	24
Figure I- 3. Représentation schématique de la bipyramide trigonale TeO_4E	27
Figure I- 4. Projection dans le plan (x0y) de la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	28
Figure I- 5. Environnement de l'atome de tellure dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (la flèche indique la direction de la paire libre E).	29
Figure I- 6. Représentation schématique montrant la transformation d'une entité TeO_4E en TeO_{3+1}E	29
Figure I- 8. Spectre de diffusion Raman d'un verre de dioxyde de tellure pur.	34
Figure I- 9. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	35
Figure I- 11. Projection de la structure de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ dans le plan (x0z).	38
Figure I- 12. Environnements de l'atome de tellure et de zinc dans la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	39
Figure I- 13. Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	40
Figure I- 14. Spectres de diffusion Raman des verres de compositions $(100\text{-}x) \text{TeO}_2\text{-}x \text{ZnO}$ [STA 10].....	42
Figure I- 15. Projection dans le plan (x0z) de la structure de la phase TiTe_3O_8	44
Figure I- 16. Environnement des atomes de tellure et de titane dans la structure de la phase TiTe_3O_8	45
Figure I- 17. Spectre de diffusion Raman de la phase TiTe_3O_8 [NOG 03].	46
Figure I- 18 Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, des verres de compositions $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$, de la phase cristallisée TiTe_3O_8 , et de la phase cristallisée TiO_2 rutile [SOU 07].	48
Figure I- 19. Environnement des atomes Ge (a) et Te (b) dans la structure de GeTe_2O_6 [JEN 09].....	50
Figure I- 20. Schéma du modèle structural des verres $x\text{TeO}_2\text{-(}100 - x) \text{GeO}_2$. L'ajout de GeO_2 au réseau de verre de TeO_2 entraîne la transformation des entités TeO_4 (a) en TeO_3 (b). c- Les unités structurales des verres du système $x\text{TeO}_2\text{-(}100\text{-}x)\text{GeO}_2$, TeO_4 , TeO_3 et GeO_4 [KAL 11].53	
Figure I- 21. Spectres de diffusion Raman des verres de compositions $x\text{TeO}_2\text{-(}100\text{-}x)\text{GeO}_2$ ($x = 0; 10; 40; 60; 80$ et 100) [KAL 11].	54
Figure II- 1. Diffractogramme de poudre de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 00-021-1276.....	73
Figure II- 2. Diffractogramme de poudre de TiO_2 (anatase) utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 021-1272.	74
Figure II- 3. Diffractogramme de poudre de ZnO (zincite) utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD de la variété zincite de ZnO n° 36-1451.....	75
Figure II- 4. Diffractogramme de poudre de GeO_2 utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 36-1463.	75
Figure II- 5. Barreau de verre dans son moule placé sur une plaque en laiton.....	78
Figure II- 6. Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.	85
Figure II- 7. Schéma du dispositif expérimental du spectromètre T64000 87	
Figure II- 8. Représentation schématique d'un système Raman confocal.....	87

Figure II- 9. Principe de la réflexion spéculaire	89
Figure II- 10. Schéma de principe de spectromètre FTIR.....	90
Figure II- 11. Gamme des fréquences des ondes allant des Infrasons jusqu'aux ultrasons.	93
Figure II- 12. Propagation de l'onde longitudinale.....	93
Figure II- 13. Propagation de l'onde transversale.....	94
Figure II- 14. Montage réel de l'échographie ultrasonore.	95
Figure II- 15. Exemple d'échogramme obtenu à l'oscilloscope lors de l'enregistrement d'échos dans un matériau.	96
Figure II- 16. Amortissement d'un signal vibratoire. Nous montrons l'amortissement exponentiel (courbe enveloppe $A_0 \exp(-\delta t)$) des oscillations de fréquence f	97
Figure II- 17. (a) Four connecté au montage pour des mesures en température, (b)- Les nœuds sur la barre rectangulaire en mode de flexion et torsion.	99
Figure II- 18. (a). Montage utilisé pour les mesures par technique de résonance, (b). Capture d'écran montrant les fréquences de vibration après la transformation de Fourier sur le logiciel RDFA [ROB 97].	99
Figure II- 19. Schéma de principe de l'ellipsométrie.....	101
Figure II- 20. Schéma du montage expérimental utilisé lors des mesures de $\chi^{(3)}$ par la technique de Z-scan.	106

Figure III-1-(a) Domaine vitreux du système TTZ en fonction des conditions d'élaboration : Cercles noirs : 200mg, 850°C, 30 min, trempe sévère, lignes discontinues : 2g, 850°C, 5h, trempe à l'air, cercles	110
Figure III- 2. Diagramme de diffraction des rayons X typique d'un verre tellurite.....	111
Figure III-3. Evolution de la masse volumique en fonction de l'ajout de ZnO pour différents teneurs en TiO ₂	Erreur ! Signet non défini.
Figure III- 4. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle des verres TT5Zy.....	113
Figure III- 5. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle des verres TT10Zy'	113
Figure III- 6. Evolution de T_g et T_0 pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.....	114
Figure III- 7. Evolution de $(T_0 - T_g)$ pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.....	115
Figure III- 8. Thermodiffractogramme du verre de composition TT10Z5 lors de la cristallisation.	117
Figure III- 9. Courbe DSC du verre de composition TT18Z0.	119
Figure III- 10. Spectre Raman des verres TT5Z10 et TT10Z10.	122
Figure III- 11. Spectres de diffusion Raman enregistrés à l'ambiante des verres de composition TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.....	123
Figure III- 12. Exemple d'un spectre de diffusion Raman décomposé du verre TT5Z10.....	123
Figure III- 13. Spectres de diffusion Raman décomposés des verres TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 mol %). La courbe en noir représente le spectre de diffusion Raman expérimental normalisé et les courbes H, I, J, K, L, M et N correspondent aux gaussiennes utilisées pour reconstruire le spectre.	125
Figure III- 14. Evolution de l'intensité Raman des 3 modes de vibration caractéristiques des ponts Te-O-Te symétriques (I) et asymétriques (J) et des ponts Te-O-Zn et/ ou Zn-O-Zn (H) pour les verres TT5Zy.	126
Figure III- 15. Evolution du rapport des intensités $(I_M + I_L) / (I_N + I_L + I_K)$ en fonction de l'ajout de ZnO pour la série du verre TT5Zy.	128

Figure III- 16. Spectres de réflectivité infrarouge des verres TT5Zy. La flèche repère le décalage de 650 à 670 cm^{-1} , du maximum d'intensité de la bande de vibration en fonction de la teneur croissante en ZnO.....	129
Figure III- 17. Modes longitudinaux optiques LO (a) et transverses optiques TO (b) des verres de la série TT5Zy	130
Figure III- 18. Superposition des spectres de diffusion Raman, réflectivité infrarouge et les modes LO (en noir) et TO (en bleu) du verre de composition TT5Z20.	131
Figure III- 19. Courbes LO (en noir) et TO (en bleu) des verres TT5Z10, TT5Z20 et TT5Z35.....	133
Figure III- 20.a- Domaine vitreux du système TGZ en fonction des conditions d'élaboration - Cercles noirs : 200mg , 850°C , 30 min , trempe sévère. –Cercles blancs : Travaux de Mattarelli [MAT 05] : $800\text{-}1100^\circ\text{C}$, 30 min , Trempe dans la glace.	135
Figure III- 21. Evolution de la masse volumique en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy'.....	136
Figure III- 22. Température caractéristique T_g et T_0 des verres du binaire TGx.....	137
Figure III- 23. Evolution de T_g et T_0 des verres TG5Zy et TG10Zy.	138
Figure III- 24. Evolution de $(T_0 - T_g)$ des verres TG5Zy et TG10Zy.....	138
Figure III- 25. Spectres de diffusion Raman des verres TGx ($x = 5, 10, 15$ et 20).	141
Figure III- 26. Spectres de diffusion Raman des verres TG5Z10 et TG10Z10.....	141
Figure III- 27. Spectres de diffusion Raman des verres TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35% molaire). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.	142
Figure III- 28. Exemple de décomposition d'un spectre Raman du verre TG5Z35 dans la gamme spectrale de 10 à 1000cm^{-1}	143
Figure III- 29. Exemple représentatif d'un spectre Raman décomposé du verre TG5Z35 dans la gamme spectrale de $300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. La courbe en noir représente le spectre de diffusion Raman expérimental et les fonctions H, I, J, K, L, M et N correspondent aux gaussiennes utilisées pour reconstruire le spectre.....	144
Figure III- 30. Evolution des intensités des bandes H, I et J en fonction de la teneur croissante en ZnO pour la série du verre TG5Zy.....	145
Figure III- 31 Evolution du rapport des intensités $I_M+I_L/I_K+I_L+I_N$ pour les verres TG5Zy. ..	146
Figure III- 32. Spectres de réflectivité infrarouge du verre TG5Zy. La flèche met en évidence le décalage de 630 à 665 cm^{-1} , du maximum d'intensité de la bande de vibration en fonction de la teneur croissante en ZnO.....	147
Figure III- 33. Les modes LO (a) et TO (b) des verres TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et $35\text{ mol}\%$).....	148
Figure III- 34 . Superposition des spectres de diffusion Raman, réflectivité infrarouge avec les modes LO et TO du verre de composition TG5Z20.	149
Figure III- 35. Courbe LO et TO des verres TG5Z10, TG5Z20 et TG5Z35.....	150
Figure III- 36. Spectres de diffusion Raman des verres des systèmes ternaires TT5Z20 et TG5Z20 et binaire TZ25 et TG25.	152
Figure IV- 1. Evolution de V_L et de V_T pour les verres des séries TT5Zy (a) et TT10Zy' (b)..	159
Figure IV- 2. Evolution du module d'Young (a) et du module de cisaillement (b) en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TT10Zy'.....	161
Figure IV- 3. Evolution du coefficient de Poisson en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b).	162
Figure IV- 4. Evolution du module d'Young et de la masse volumique des verres TT5Zy en fonction du $\%$ molaire de ZnO, $E\text{ TeO}_2 = 50,7$ [BRI 83].	164

Figure IV- 5. Evolution de la densité d'empilement atomique pour les séries de verres TT5Zy et TT10Zy' en fonction de la teneur en ZnO.	166
Figure IV- 6. Evolution du coefficient de Poisson et de la connectivité des liaisons fractales en fonction de la concentration molaire en ZnO pour la série TT5Zy, la valeur de ν_{TeO_2} pur est prise de la littérature [LAM 84].	168
Figure IV- 7. Représentation schématique des anneaux dans un matériau vitreux (les cercles vides représentent les anions et les cercles noirs représentent les cations).	170
Figure IV- 8. Evolution du nombre de liaisons par unité de volume et de la taille des anneaux en fonction de la teneur croissante en ZnO pour le verre TT5Zy.	170
Figure IV- 9. Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la concentration en ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TT10Zy'.	173
Figure IV- 10. (a). Photographie d'un barreau pour une mesure en mode torsion. (b). Photographie d'un échantillon déformé après mesure en mode flexion.	175
Figure IV- 11. Variation en fonction de la température du module d'Young (a) et du module de cisaillement G (b) pour les échantillons TT5Zy ($y = 15 ; 20 ; 2,5$ et 25).	177
Figure IV- 12. Evolution de G/G_{Tg} en fonction de T/T_g	178
Figure IV- 13. Evolution du paramètre α pour les verres TT5Zy en fonction de la teneur en ZnO.	179
Figure IV- 14. Evolution du paramètre α et du coefficient de Poisson ν (a),	180
Figure IV- 15. Evolution de V_L et V_T en fonction de la teneur en ZnO pour le verre TG5Zy(a) et TG10Zy(b)'.	182
Figure IV- 16. Evolution du module d'Young pour les deux séries de verres	183
Figure IV- 17. Evolution de la densité d'empilement atomique C_g en fonction de ZnO pour les verres TG5Zy et TG10Zy'.	185
Figure IV- 18. Evolution du coefficient de Poisson (a), de la connectivité des liaisons fractales (b) pour les verres TG5Zy et TG10Zy' en fonction de la teneur en ZnO.	187
Figure IV- 19. Evolution du module d'Young (a) et du module de cisaillement (b) en fonction de la température pour les deux verres TG5Z20 et TG5Z25. (c) Courbe G/G_{Tg} en fonction de T/T_g pour les deux verres TG5Z20 et TG5Z25.	190
Figure IV- 20. (a). Vitesses des ondes ultrasonores dans le système binaire $(100-x)TeO_2-xZnO$, (b). Evolution de ν et n_b dans le système binaire TeO_2-ZnO	192
Figure IV- 21. Modules d'élasticité des verres de composition $(100-x)TeO_2-xZnO$	192
Figure V- 1. Courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR de quelques échantillons vitreux de compositions TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) (a) et TT10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20) (b). Les flèches indiquent le déplacement de la transmission en fonction de la teneur en ZnO. Le symbole (*) met en évidence l'absorption due aux groupements OH.	198
Figure V- 2. Zoom sur les courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR des verres de compositions TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) permettant de mettre en évidence le "saut" évoqué dans le texte entre les compositions TT5Z15 et TT5Z20.	199
Figure V- 3. Evolution de l'indice de réfraction (à partir des données de transmission optique) en fonction de la teneur en ZnO pour les verres T5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) et TT10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20).	200
Figure V- 4. Mesures par ellipsométrie spectroscopique: (a) Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les verres TT5Zy, (b) Evolution de l'indice de réfraction ($\lambda = 1450$ nm) en fonction de la teneur en ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy'.	201

Figure V- 5. Evolution des coefficients d'extinction (a) et d'absorption (b) pour les verres TT5Zy pour différentes concentrations en ZnO.	201
Figure V- 6. Spectres de transmission optique UV-Visible des échantillons vitreux TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes teneurs en ZnO. Les flèches en rouge montrent le déplacement du seuil de transmission vers les faibles longueurs d'onde : décalage vers le bleu.	202
Figure V- 7. Détermination du gap en énergie à partir de la variation de $(ah\nu)/2$ en fonction de $h\nu$ pour les verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO.	204
Figure V- 8. Fonctions de distribution des densités d'états d'énergie $g(E)$ dans les bandes [MEB 97] pour un semi-conducteur cristallin (a) et pour un matériau désordonné, en cas d'empiètement des queues dans les bandes (b).	205
Figure V- 9. Courbe de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour les verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO. Les flèches montrent le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs de E.	206
Figure V- 10. Courbes de $1/(n^2-1)$ en fonction de E^2 pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) La qualité des diverses régressions est de l'ordre de 0,998 ;	208
Figure V- 11. Evolution de E_d et E_0 en fonction de la teneur de ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b).	209
Figure V- 12. Courbe représentative de la transmission optique normalisée d'un verre TTZ lors du déplacement de l'échantillon le long de l'axe optique, en amont et en aval du point focal.	217
Figure V- 13. Evolution des valeurs de $Re(\chi(3))$ en fonction de la teneur en ZnO pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.	217
Figure V- 14. Courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR des échantillons vitreux de compositions TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) (a) et TG10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20 mol%) (b). La flèche met en évidence l'augmentation de la transmission optique avec la teneur en ZnO plus importante.	219
Figure V- 15. Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes teneurs en ZnO (la flèche montre le déplacement du seuil de transmission vers les plus faibles longueurs d'ondes).	220
Figure V- 16. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en ZnO des verres TG5Zy (y variant de 10 à 35 mol%) et TG10Zy' (y' allant de 5 à 20 mol%).	221
Figure V- 17. Evolution de coefficient d'absorption pour les verres TG5Zy(a) et TG10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO (La flèche montre le déplacement des courbes vers les plus faibles longueurs d'ondes).	223
Figure V- 18. Détermination du gap d'énergie par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(ah\nu)/2$ en fonction de $h\nu$ pour les verres TG5Zy (a) et TG10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO (La flèche montrt le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs d'énergies)	223
Figure V- 19. Courbe de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon $(h\nu)$ pour les verres TG5Zy (a) et TG10Zy' (b) (La flèche montre le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs d'énergie).	224
Figure V- 20. Spectres de transmission UV-Vis Proche-IR des verres TT5Z30 et TG5Z30 La courbe en insert montre le déplacement du seuil de transmission en fonction de la composition.	225
Figure V- 21. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TG5Zy'.	226

<i>Figure V- 22. Energie de gap optique (a) et énergie d'Urbach(b) pour les deux séries TGZ et TTZ en fonction de la teneur en ZnO.</i>	<i>226</i>
--	------------

Liste des tableaux

Tableau I- 1. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ selon différents auteurs.	41
Tableau I- 2. Résultats de l'étude par spectrométrie d'absorption des rayons X sur des verres du système $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{ZnO}$ [THO 13].....	43
Tableau I- 3. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ suivant différents auteurs.....	47
Tableau I- 4. Les distances M-O dans la phase GeTe_2O_6	51
Tableau I- 5. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ suivant différents auteurs.	52
Tableau I- 6. Vitesse longitudinale V_L et module d'Young E des verres de TeO_2 pur et du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [MAL 93].....	57
Tableau I- 7. Valeurs expérimentales des modules élastiques (G , E , L et B), du coefficient de Poisson ν et de la connectivité des liaisons fractales d pour les verres du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [ROS 08].....	58
Tableau I- 8. Valeurs expérimentales des modules élastiques (E , G et B) et du coefficient de Poisson ν des verres $(90\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{ZnO}$ [MOH 10].....	58
Tableau I- 9. Valeurs de la stabilité thermique ΔT , module de cisaillement G , module d'Young E , module d'élasticité isostatique B , coefficient de Poisson ν et de la connectivité des liaisons fractales d des verres $(95\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0$ à 20 mol %) [SAP 14].....	60
Tableau I- 10. Valeurs de l'indice de réfraction, énergie de gap optique, de susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et de la masse volumique de quelques verres appartenant aux systèmes vitreux selon différents auteurs.....	62
Tableau III- 1. : Masse volumique, température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_0 , température de cristallisation T_c et la stabilité thermique $T_0\text{-}T_g$ des verres synthétisés au sein du système TTZ.....	116
Tableau III- 2. Compositions et phases cristallines observées par thermo-diffraction des rayons X de quelques échantillons vitreux appartenant au système ternaire TTZ.....	118
Tableau III- 3. Fréquences et attributions des bandes Raman observées pour les verres du système TTZ.	124
Tableau III- 4. Fréquences des modes LO et TO et valeurs d'éclatement LO-TO pour les verres TT5Zy.....	132
Tableau III- 5. Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g , températures de début de cristallisation T_0 , températures de cristallisation T_c , de stabilité thermique $T_0\text{-}T_g$ et de la masse volumique des verres synthétisés au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$	139
Tableau III- 6. Fréquences et attributions des bandes Raman observées pour les verres du système TTZ.	144
Tableau III- 7. Fréquences des modes LO et TO et de l'éclatement correspondant pour les verres TG5Z.....	151
Tableau III- 8. Comparaison des températures de transition vitreuse et des stabilités thermique des verres TZ25, TT5Z20 et TG5Z20.....	153
Tableau IV- 1. Caractéristiques géométriques et masses volumiques des échantillons TTZ..	158

Tableau IV- 2 : Valeurs des vitesses longitudinales et transversales des ondes ultrasonores, du module d'Young, du module de cisaillement, du coefficient de Poisson et de la densité d'empilement atomique pour des pastilles vitreuses des verres TT5Zy.....	163
Tableau IV- 3: Valeurs des vitesses longitudinales et transversales des ondes ultrasonores, du module d'Young, du module de cisaillement, du coefficient de Poisson et de la densité d'empilement atomique pour des pastilles vitreuses des verres TT10Zy'	163
Tableau IV- 4: Valeurs du module d'élasticité isostatique B, de la connectivité des liaisons fractales d, du nombre de liaisons par unité de volume nb, de la force de stretching moyenne du premier ordre F et du diamètre des anneaux l des verres TTZ.	171
Tableau IV- 5. Caractéristiques géométriques des échantillons vitreux en barre rectangulaire préparés pour les tests en fonction de la température.	174
Tableau IV- 6. Températures de transition vitreuse déterminées par DSC et par la technique de résonance pour les verres TT5Zy (y = 15; 17,5;20;22, et 25 mol %).	176
Tableau IV- 7. Caractéristiques géométriques des échantillons vitreux du système TGZ.	181
Tableau IV- 8: Vitesses longitudinales et transversales de l'onde ultrasonore V_L et V_T , module d'Young E, module de cisaillement G et coefficient de Poisson ν des verres TGZ.	183
Tableau IV- 9. Valeurs de module d'élasticité isostatique B, de connectivité des liaisons fractales et de la densité d'empilement atomique C_g pour les verres TGZ.	188
Tableau V- 1. Valeurs d'indice de réfraction, énergie du gap optique, énergie d'Urbach des verres TT5Zy. * Ces valeurs ne sont pas prises en compte.	206
Tableau V- 2.Valeurs d'indice de réfraction, énergie du gap optique déterminée par transmission et par ellipsométrie, énergie d'Urbach des verres TT10Zy'	207
Tableau V- 3. Valeurs de E_0 et de E_d pour les verres TT5Zy et TT10Zy'	210
Tableau V- 4. Valeurs de polarisabilité des cations et de la basicité optique des oxydes correspondants, prises de la littérature [DIM 02]. * Cette valeur sera utilisée dans la deuxième partie de ce chapitre.	213
Tableau V- 5. Valeurs du volume molaire V_M , polarisabilité des cations Σa_i , polarisabilité molaire a_m , polarisabilité des atomes d'oxygène α_{O_2} . et de la basicité optique théorique A_{th} et expérimentale $A(n)$	213
Tableau V- 6. Valeurs de $Re(\chi(3))$ (10^{-13} esu) pour les verres TTZ déterminées par la technique de Z-Scan.	216
Tableau V- 7 Indices de réfraction des verres TG5Zy et TG10Zy'	221
Tableau V- 8. Energie du gap optique E_g et énergie d'Urbach E_u des verres TGZ.	224

Introduction générale

Dans la deuxième partie du 20^{ème} siècle, les outils de communication se sont développés de manière spectaculaire. Pour répondre à l'augmentation du débit d'informations à transmettre, la technologie a dû évoluer. Les améliorations dans le domaine des lasers (augmentation de l'intensité délivrée, accroissement de la cadence des impulsions, multiplication des domaines de fréquence d'émission,...) liées à l'utilisation des fibres optiques ont permis d'accroître considérablement ce débit. Le choix des verres inorganiques a été guidé pour leur faible coût, leur mise en forme aisée et surtout pour la capacité de moduler leur composition.

Les verres à base de TeO_2 qui possèdent de faibles pertes intrinsèques ($3.6 \cdot 10^{-3}$ dB/km à $3 \mu\text{m}$), plus faibles de deux ordres de grandeur que les fibres de silice, sont notamment des candidats potentiels dans le domaine des transmissions de longues distances, particulièrement dans le cas des systèmes immergés. En outre, ces verres possèdent des températures de transition vitreuse plus basses que celles connues pour la silice, ce qui permet d'étirer les fibres optiques à nettement plus basse température. Les fortes valeurs des indices de réfraction linéaire des verres tellurites favorisent le confinement de la lumière dans les guides. De plus, ces matériaux possèdent des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles, avec des valeurs de la susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois de l'ordre de 10 à 50 fois supérieures à celle de la silice pure, favorisant alors l'efficacité des effets non linéaires.

Le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de traitements de surface (SPCTS) à Limoges a ainsi acquis, au cours des années, une expérience scientifique notable dans les domaines tournant autour de la synthèse de divers matériaux vitreux à base d'oxyde de tellure. Les premières études ont permis d'attribuer l'origine structurale de ces propriétés optiques non linéaires et leurs mécanismes physico-chimiques à l'activité stéréochimique intense de la paire électronique libre $5s^2$ présente sur l'atome de tellure Te(IV) et donc à l'hyperpolarisabilité microscopique très forte de ce dernier.

Ces cinq dernières années, il a été démontré que l'origine de ces propriétés optiques exceptionnelles est associée non seulement à la présence de la paire libre mais aussi à une « délocalisation » électronique très forte le long des ponts Te-O-Te dans des chaînes polymérisées $(\text{TeO}_2)_p$. Ainsi, plus les chaînes seront longues, meilleures en seront les propriétés optiques non linéaires. De plus, l'introduction par ajout au sein de la matrice

vitreuse d'un autre oxyde de métal lourd fortement polarisable (Bi_2O_3 , PbO , Tl_2O ...) et/ou d'un élément possédant une couche électronique d vide (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} ...) améliore davantage ces propriétés.

Selon des calculs *ab-initio*, le verre de TeO_2 pur possède les meilleures propriétés optiques non linéaires. Malheureusement, il est quasiment impossible d'élaborer des pièces massives d'un tel verre par les méthodes de synthèse conventionnelles. Afin de remédier à ce problème, il est nécessaire d'ajouter des oxydes qualifiés de modificateurs du réseau vitreux. L'étude par spectroscopie vibrationnelle (en particulier par diffusion Raman), basée sur une vision cristallographique, montre que les molécules TeO_2 (entités $[\text{TeO}_4]^{4-}$) se transforment progressivement, avec la quantité croissante en oxyde modificateur, en ions ortho-tellurites $[\text{TeO}_3]^{2-}$ conduisant ainsi à une dépolymérisation du réseau vitreux.

D'autres oxydes, qualifiés d'intermédiaires, permettent de stabiliser et conserver le réseau vitreux tellurite : citons par exemple le composé TiO_2 . L'ajout en dioxyde de titane limite donc fortement la dépolymérisation du réseau vitreux, permettant ainsi de maintenir les propriétés optiques non linéaires à des valeurs importantes, à travers la préservation de chaînes Te-O-Te suffisamment longues. C'est pour cette raison principale que nous avons finalement retenu comme base de travail les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

A ce système binaire, l'oxyde de zinc (ZnO) a alors été ajouté dans le but d'élargir le domaine vitreux, puis d'obtenir des verres transparents et présentant théoriquement de faibles pertes (atténuation de 1dB/km à 3,5-4 μm pour les verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$).

En parallèle, il est également possible de remplacer TiO_2 par GeO_2 , à la vue de la plus forte transmission des verres germanates dans un domaine spectral allant du visible à l'infrarouge (de 0,3 à 5 μm), du fait de leur faible énergie de phonons. De plus, comme l'atome de germanium possède une valence identique à celle du tellure (Ge(IV)), il est attendu que l'oxyde correspondant n'affectera pas le réseau polymérisé des tellurites et par conséquent permettra de maintenir d'excellentes propriétés optiques non linéaires.

Ainsi, nos recherches expérimentales ont porté sur les deux systèmes ternaires suivants : $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$.

Une des problématiques principales de ce travail de thèse demeure par ailleurs l'étude fine de la structure de ces verres par spectroscopie vibrationnelle de diffusion Raman et réflectivité infrarouge spéculaire. Ces deux techniques permettent de sonder les ordres à courte distance (sphère des premiers voisins) ainsi qu'à moyenne distance (chaînes des ponts Te-O-Te ...). Ainsi, s'intéresser à ces échelles de distances s'avère déterminant dans la

compréhension des mécanismes gouvernant les propriétés physiques du verre, telles que les propriétés optiques et surtout élastiques.

Ces dernières découlent donc directement de la structure à ces différentes échelles (courte et moyenne distances), c'est-à-dire de la nature des liaisons chimiques (caractère plus ou moins ionique ou covalent des liaisons) et des arrangements structuraux, ainsi que du degré de « polymérisation » des entités structurales. Une attention particulière est portée à l'étude des propriétés élastiques de ces verres à température ambiante mais aussi au voisinage de la température de transition vitreuse. En outre, à l'heure actuelle, il n'existe aucun modèle totalement pertinent qui permettrait de relier de manière précise les propriétés élastiques des verres tellurites à leurs structures. Les travaux antérieurs s'étant davantage concentrés sur l'étude de l'ordre à courte distance et sur la nature des polyèdres rencontrés au sein des verres, notre tâche sera ici d'essayer d'expliquer les modifications structurales se produisant à moyenne distance, au niveau des chaînes de ponts.

Ce manuscrit est finalement organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des verres et phases cristallisées appartenant aux systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$. Les résultats issus de la bibliographie concernant les études élastiques et optiques des verres sont aussi brièvement discutés.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de synthèse et les techniques expérimentales employées pour élaborer et caractériser nos matériaux, respectivement.

Au cours du troisième chapitre, nous explorons la synthèse de nouveaux verres tellurites au sein des systèmes ternaires $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$, puis nous cherchons par la même occasion à établir précisément les domaines vitreux. Les verres correspondants élaborés sont ensuite caractérisés thermiquement, avant d'en étudier certaines propriétés physiques. Deux séries d'échantillons dans chaque système ont été choisies pour notamment mettre en évidence l'effet de l'incorporation de l'oxyde de zinc sur plusieurs propriétés physiques (masse volumique, caractéristiques thermiques, *etc...*) et structurales (études conduites par spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge). L'impact de la teneur en TiO_2 et GeO_2 est également discuté, plus succinctement. Il est à noter que l'analyse de la réflectivité spéculaire infrarouge a été effectuée en collaboration avec le Dr. Marc Dussauze (ISM, Bordeaux).

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés élastiques à température ambiante et en fonction de la température (au voisinage de la température de la transition vitreuse) pour des pastilles et barreaux de verres. La discussion portera sur l'effet de différents ajouts sur les propriétés élastiques des verres tellurites (en particulier sur le module d'Young et le coefficient de Poisson). Comme indiqué plus haut, nous essaierons d'établir une corrélation entre ces propriétés et la structure des verres. En outre, la caractérisation des propriétés élastiques (module d'Young E , module de Coulomb G et coefficient de poisson ν) est effectuée à l'aide de la technique d'échographie ultrasonore à température ambiante et en fonction de la température :

- dans le premier cas par d'émission acoustique en température effectuée dans l'équipe thermomécanique du SPCTS

- dans le deuxième cas par la méthode de mesure par résonance fréquentielle et analyse de l'amortissement (RFDA), avec nos collègues le Dr Fabrice Célarié et le Pr Tanguy Rouxel du département mécanique et verres de l'Institut de Physiques de Rennes (UMR-UR1-CNRS 6251).

Le cinquième chapitre est axé sur les mesures des propriétés optiques linéaires (transmission UV-visible et infrarouge, gap optique et indice de réfraction) et non linéaires (mesure de la susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3 par la technique de Z-scan réalisée en collaboration avec le Dr Tomokatsu Hayakawa de l'institut NITECH de Nagoya) des pastilles vitreuses appartenant aux deux systèmes chimiques étudiés.

Enfin, la thèse se clôture par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants de ce travail et les aspects demeurant à traiter.

Chapitre I:

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous définissons les variétés polymorphiques de TeO_2 ainsi que le verre de TeO_2 et la famille des matériaux tellurites (composés à base d'oxyde de tellure IV). La structure d'un verre tellurite sera détaillée en se référant aux phases cristallines de TeO_2 . Dans un deuxième temps, les résultats des études structurales, élastiques et optiques effectuées jusqu'à ce jour sur les verres des systèmes binaires TeO_2 - ZnO , TeO_2 - TiO_2 et TeO_2 - GeO_2 seront également rappelés sachant que ces données vont être particulièrement utiles puisque nos travaux ont concerné l'étude des systèmes ternaires TeO_2 - TiO_2 - ZnO et TeO_2 - GeO_2 - ZnO .

I. Généralité sur les verres

D'un point de vue structural, le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux [ZAR 82]. Le verre peut être alors décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel (existence d'une maille cristalline) (figure I-1). Seul peut être mis en évidence dans un verre, un ordre à courte distance qui traduit l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné, variable selon le site considéré. Par ailleurs, un verre est un matériau isotrope puisqu'aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire. C'est un matériau macroscopiquement homogène.

Par comparaison aux cristaux et aux polymères, les verres présentent des propriétés relativement intéressantes à savoir une transparence dans un grand domaine de longueur d'onde, une composition flexible, une facilité de mise en forme, une bonne résistance à l'endommagement, un coefficient d'absorption α faible de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} [LAS 04].

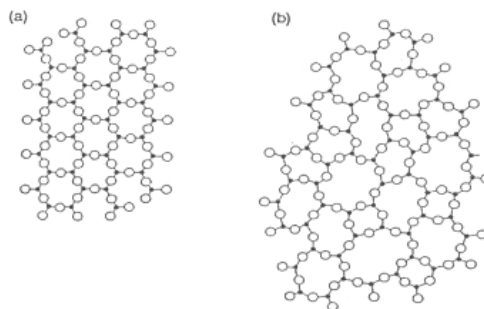


Figure I- 1. Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux [LAS 04] du composé SiO_2 .

Selon un aspect opérationnel, le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu. En fait, cela consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage du liquide de façon permanente (figure I-2).

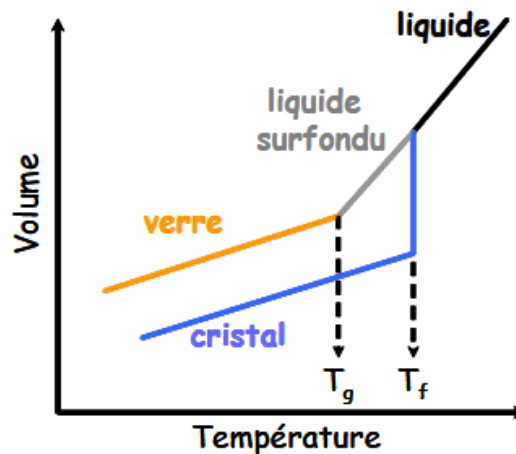


Figure I- 2. Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.

Lorsque le point de fusion T_f est atteint, deux phénomènes peuvent avoir lieu :

- Le liquide cristallise : il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation.
- Le liquide passe à l'état surfondu : l'abaissement de la température provoque une contraction du liquide surfondu. Puis, à partir d'une certaine température T_g , appelée température de transition vitreuse, la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Cet épaulement dans la courbe marque le passage du liquide surfondu au verre. En fait, le phénomène de transition vitreuse correspond à une brusque variation de la viscosité du matériau.

Une bonne connaissance des températures caractéristiques des verres semble nécessaire afin de prévoir la nature des phases obtenues et les conditions de cristallisation. Ces températures caractéristiques sont :

- T_g , température de transition vitreuse

- T_c , température de première cristallisation
- T_f , température de fusion

La température de première cristallisation correspond à la température à la quelle cristallise la première phase à partir du verre.

❖ Les verres d'oxydes

Dans un verre d'oxydes, les composants essentiels dans la matrice sont des cations ainsi on leur ajoute des ions oxydes O^{2-} afin de former des oxydes.

Les oxydes intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils peuvent jouer lors de la vitrification (formation du verre) : les formateurs de réseau, les non-formateurs de réseau (ou modificateurs de réseau) et les intermédiaires. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'ions O^{2-} liés au cation) et les forces de liaison.

➤ Formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (SiO_2), le bore B (B_2O_3), le phosphore P (P_2O_5), le germanium Ge (GeO_2), le tellure (TeO_2) et l'arsenic As (As_2O_3) sous la forme oxyde. Ce sont des éléments de valence assez élevée (généralement 3 ou 4).

➤ Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares.

Ils sont habituellement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau, faiblement chargés et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles établies par les formateurs.

Les forts modificateurs de réseau cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant ainsi une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les atomes d'oxygène dits pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en atomes d'oxygène non-pontants, liés à un seul formateur de réseau ou cation. Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité.

➤ Les intermédiaires

Les éléments intermédiaires peuvent remplir soit le rôle de modificateur soit le rôle de formateur du réseau selon la composition du verre tandis que d'autres jouent un rôle intermédiaire.

Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont l'aluminium Al, le fer Fe, le titane Ti, le nickel Ni et le zinc Zn.

II. Rappel sur les phases cristallines à base de TeO_2

Avant de procéder à un rappel sur les verres à base de TeO_2 , il est indispensable de rappeler la structure de phases cristallines à base de TeO_2 . Le dioxyde de tellure présente plusieurs variétés polymorphiques stables et métastables actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural. Ce sont la variété stable paratellurite α [THO 88], la phase tellurite β forme naturelle métastable qui se transforme irréversiblement à 600°C en la variété α [BEY 67], et la variété métastable γ [BLA 99, CHA 00], obtenue au cours de la cristallisation de verres riches en oxyde de tellure TeO_2 . Enfin, une dernière variété, notée δ [BLA 99], a été isolée et caractérisée. Métastable, elle est obtenue par cristallisation de verres riches en TeO_2 . Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la description des deux phases TeO_2 - α et TeO_2 - γ qui vont nous servir de références pour décrire et attribuer les bandes vibrationnelles dans la suite de ce travail. En effet ces deux phases, et plus précisément la variété gamma, sont celles dont les structures se rapprochent le plus de celles des verres riches en TeO_2 [CHA 00].

II-1. Rappel sur quelques variétés polymorphiques du dioxyde de tellure

II-1-1. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

La structure de la paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [STE 49] et fut ensuite affinée dans des études ultérieures [THO 88, KON 87]. L'étude menée par Thomas en 1988 [THO 88] indique que cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace n° 92 ($P4_12_12, D_4^4$) et les paramètres de maille : $a = b = 4,808 \text{ \AA}$ et $c = 7,612 \text{ \AA}$, $Z=4$.

Cette phase présente une coordinence de l'atome de tellure qui est égale à 4. L'atome de tellure est au centre d'une bipyramide trigonale TeO_4E avec deux atomes d'oxygène en position dite équatoriale et deux atomes d'oxygène en position dite axiale situés de part et d'autre du plan équatorial. Le doublet électronique libre $5s^2$ de l'atome de tellure (E) occupe le troisième sommet équatorial (figure I-3).

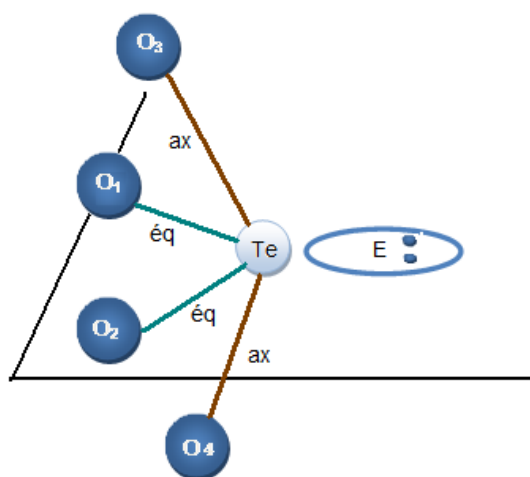


Figure I- 3. Représentation schématique de la bipyramide trigonale TeO_4E .

Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes ($1,878 \text{ \AA}$) que les deux liaisons axiales ($2,122 \text{ \AA}$). De plus, les angles $\text{O}_{\text{eq}} - \text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$ de l'ordre de 100° et $\text{O}_{\text{ax}} - \text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ de l'ordre de 160° sont inférieurs à ceux d'une bipyramide régulière, soit de 120° et 180° respectivement, rendant compte de la déformation angulaire due à l'existence du doublet électronique E. En effet, c'est l'activité stéréochimique de la paire libre (E) de chaque atome de tellure qui, en repoussant deux des six atomes d'oxygène les plus proches, transforme l'octaèdre originel TeO_6 en disphénoïde TeO_4 et rompt de ce fait les liaisons par arêtes constitutives des chaînes de type rutil (l'atome de titane se trouve au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène), parallèles à l'axe quaternaire. Chaque oxygène étant

commun à deux atomes de tellure, la paratellurite est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'entités TeO_4 liées par leurs sommets (figure I-4).

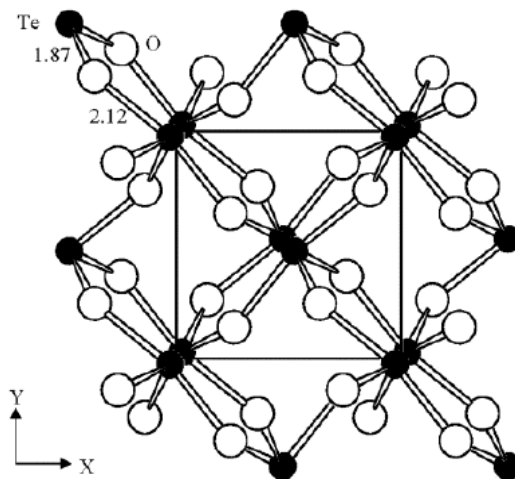


Figure I- 4. Projection dans le plan (x0y) de la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

II-1-2. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

La variété métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ fait partie des composés présentant un type de coordination 3+1. Cette variété a été mise en évidence au sein du laboratoire SPCTS par Blanchandin *et al* [BLA 99, CHA 00, BLA 00a].

$\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ bien cristallisée, pure a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à 320°C puis en recuisant pendant 24 heures à cette température un échantillon vitreux contenant seulement 5% en mole de PbO [COL 01]. Plus récemment, des travaux internes au SPCTS ont permis, également, d'obtenir une phase pure de cette variété [GUL 14].

Une étude structurale sur poudre a montré que cette phase cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 4,898(3) \text{ \AA}$, $b = 8,576(4) \text{ \AA}$ et $c = 4,351(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$.

L'environnement de l'atome de tellure au sein de la variété métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est représenté sur la figure I-5. L'atome de tellure peut être considéré au centre d'un octaèdre très déformé dans lequel quatre atomes d'oxygène se situent à des distances comprises entre 1,86 et 2,20 Å et deux autres atomes d'oxygène à des distances plus grandes de 2,69 à 3,16 Å. Si

ces deux atomes sont exclus, le polyèdre du tellure correspond alors à la traditionnelle bipyramide trigonale TeO_4E mais déformée, appelée encore bipyramide trigonale déformée TeO_{3+1}E (figure I-6), puisqu'une des deux liaisons axiales ($\text{Te} - \text{O}_3 = 2,20 \text{ \AA}$) est nettement plus longue que l'autre ($\text{Te} - \text{O}_4 = 2,02 \text{ \AA}$). Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes ($\text{Te} - \text{O}_1 = 1,86 \text{ \AA}$) et ($\text{Te} - \text{O}_2 = 1,94 \text{ \AA}$). Le troisième sommet équatorial est alors occupé par le doublet électronique E. Les entités TeO_{3+1}E liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel. Ce réseau contient de larges tunnels pseudo rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires électroniques libres E du tellure. Ces entités TeO_{3+1}E liées par leurs sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies. Deux de ces chaînes se développant autour de l'axe 2_1 dans la direction Oz sont représentées sur la figure I-7.

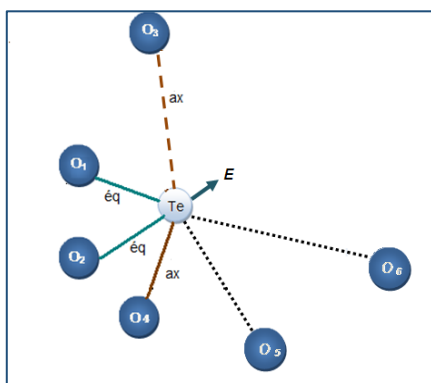


Figure I- 5. Environnement de l'atome de tellure dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (la flèche indique la direction de la paire libre E).

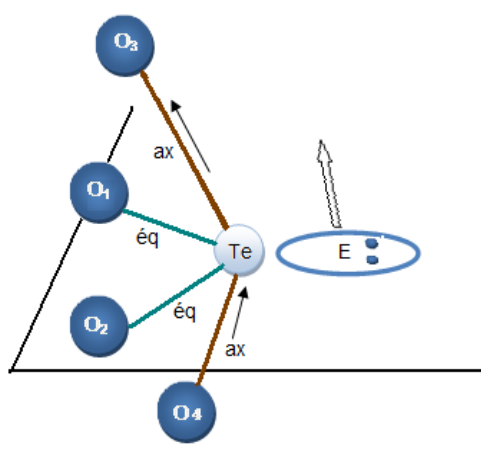


Figure I- 6. Représentation schématique montrant la transformation d'une entité TeO_4E en TeO_{3+1}E .

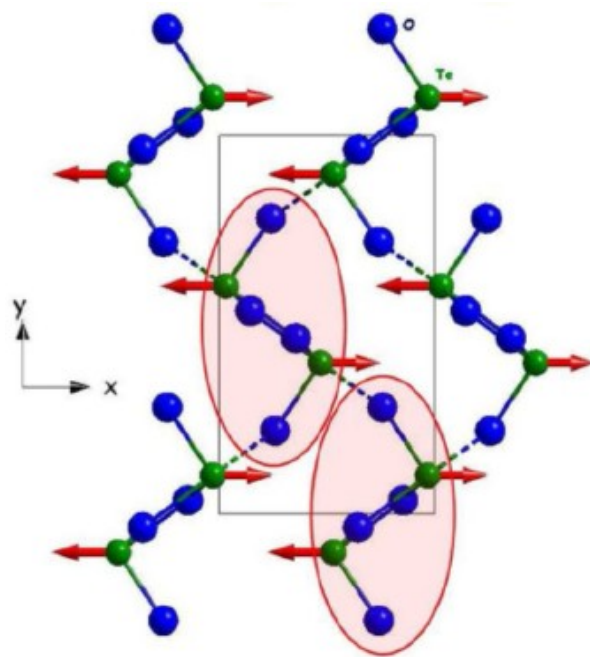


Figure I- 7. *Projection de la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ selon le plan $(x0y)$. Les pointillés correspondent aux liaisons Te-O les plus longues et les régions entourées montrent les chaînes hélicoïdales infinies.*

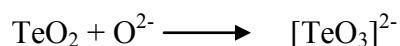
L'étude comparative des structures de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ révèle une certaine analogie dans leur constitution [BLA 99, CHA 00]. Ces deux structures sont construites à partir d'entités quasi-similaires TeO_4E reliées entre elles par l'intermédiaire de ponts simples $\text{Te} - \text{eqO}_{\text{ax}} - \text{Te}$. $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ contient cependant un seul type de pont simple essentiellement asymétrique (1,88 – 2,12 Å) constituant ainsi un réseau tridimensionnel régulier, alors que dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, les entités TeO_{3+1}E sont liées alternativement par des ponts relativement symétriques (1,94 – 2,02 Å) et des ponts asymétriques (1,86 – 2,20 Å), formant ainsi un réseau beaucoup moins régulier au sein duquel des pseudo-chaînes hélicoïdales peuvent être individualisées.

II-2. Les matériaux tellurites

Contrairement au verre de silicate où le modèle est bien connu, les verres à base d'oxyde de tellure ne sont pas formés uniquement des entités TeO_4 comme unités structurales. Ces dernières se transforment en entités TeO_3 lors de l'ajout d'oxydes modificateurs avec quelques nuances comme par exemple le passage par des étapes intermédiaires (entités TeO_{3+1}). Cette transformation est plus ou moins accentuée en fonction de la quantité et du type de l'oxyde modificateur [SOU 08]. Dans le cas des verres de TeO_2 , toutefois, l'ajout de

ces modificateurs est indispensable parce qu'il est très difficile de former un verre sous forme massive de TeO_2 pur par les méthodes de synthèse conventionnelles (trempe-coulée). En effet, les études menées par spectroscopie vibrationnelle (diffusion Raman) ont montré clairement que les propriétés vibrationnelles des réseaux des phases tellurites révèlent un comportement quasi-moléculaire des entités TeO_2 jusqu'à la présence de l'entité TeO_3 en passant par des groupements intermédiaires plus complexes (Te_2O_5 par exemple). Ceci constitue un cas bien différent des variétés de SiO_2 qui sont formées invariablement de tétraèdres SiO_4 (quatre liaisons Si-O équivalentes). Dans cette description des tellurites, l'entité TeO_3 est la forme ultime de la transformation des "molécules" TeO_2 .

Il a été suggéré qu'il s'agit d'un mélange de n molécules neutres TeO_2 et k ions O^{2-} apportés par l'oxyde modificateur M_aO_b . Ainsi, la formation d'un ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$ peut être considérée comme le résultat de la réaction entre une "molécule" TeO_2 et un ion O^{2-} :

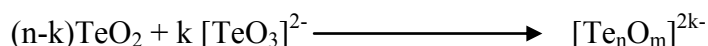


L'influence de la nature du cation de l'oxyde modificateur est importante puisque cela affecte son aptitude à apporter des ions O^{2-} . Il convient alors de traiter séparément le cas des cations faibles et celui des cations forts.

II-2-1. Influence de la nature du modificateur

a. Cas des cations faibles

Le cation est qualifié de faible s'il cède facilement ses atomes d'oxygène aux atomes de tellure pour former des anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Nous considérons alors un modificateur de réseau M_aO_b fort. Les anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ peuvent ensuite s'associer entre eux ou avec des molécules TeO_2 (n'ayant pas capté d'ions O^{2-}), pour former des anions plus complexes présents dans les composés tellurites cristallisés:



avec $m = 2n + k$ et $k = pb$

La charge de l'anion complexe est définie par la quantité de modificateur $p\text{M}_a\text{O}_b$ ajoutée au dioxyde de tellure (donc la quantité d'atomes d'oxygène $k = pb$ apportée aux atomes de tellure).

Nous allons ainsi distinguer trois cas :

- Si $n > k$:

La quantité de modificateur ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et $(n-k)$ molécules de TeO_2 ne captent pas d'ion O^{2-} . Les molécules TeO_2 polaires et les anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ polaires s'associent par le biais de forces électrostatiques pour former des anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2-}$.

Citons par exemple les anions complexes $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$, $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$ et $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ rencontrés lors de l'ajout d'un oxyde alcalin (Li_2O , K_2O , Cs_2O) [KRA 71, AYR 72, KIN 79], d'un oxyde de métal de transition (NiO , CuO , MnO) [PLA 81, HAN 73, TRO 72, JOH 02] ou d'un oxyde de métal du bloc p (Ti_2O , PbO) [JEA 98, CHA 01].

- Si $n = k$:

Une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au dioxyde de tellure pour "saturer" toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Ceci correspond au cas des orthotellurites.

Ce type de structure est rencontré lors de l'ajout d'un oxyde d'alcalin (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) [FOL 75, MAS 80, JOH 78, THU 74, LOO 86], d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO , SrO , BaO) [AND 84, ELE 93, KOC 97], d'un oxyde de métal de transition (CoO , CuO , ZnO , AgO , CdO , HgO , Hg_2O) [KOH 76, LIN 72, HAN 67] ou d'un oxyde de métal du bloc p (Ti_2O , PbO) [FRI 99]. Les groupements orthotellurites n'apparaissent donc généralement que lorsque le dopant a une valence plus faible que celle de l'atome de tellure et beaucoup plus rarement lorsqu'elle est égale.

- Si $n < k$:

Dans ce cas, toutes les molécules TeO_2 se transforment en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Les atomes d'oxygène apportés par le modificateur sont en excès par rapport aux n molécules TeO_2 .

Certains atomes d'oxygène restent hors de la sphère de coordinence des atomes de tellure et ne participent donc pas à la formation des anions complexes. Ce phénomène est observé pour la phase cristallisée $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ [BLA 00b].

b. Cas des cations forts

Dans ce cas, le cation du modificateur ne cède pas facilement ses atomes d'oxygène. Le modificateur de réseau M_aO_b est considéré comme faible. Il s'agit de cations de valence égale ou supérieure à celle du tellure IV. Dans cette situation, les atomes sont en compétition

pour se lier à un maximum d'atomes d'oxygène. Les atomes de tellure ont tendance à conserver leur première sphère de coordinence, c'est-à-dire un environnement de type disphénoïde plus ou moins déformé. La structure est alors caractérisée soit par l'absence d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ [ARN 76, BAR 79] soit par la transformation d'une infime partie des molécules TeO_2 comme pour la phase cristallisée $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ [BLA 00a]. D'un certain point de vue, ce type de situation est similaire à ce qui est observé dans le cas des cations faibles avec $n > k$, sachant qu'il ne s'agit pas là d'un déficit d'ions O^{2-} disponibles.

III. Etude structurale du verre de TeO_2

Les caractéristiques principales du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure (figure I-8) sont : une bande large et relativement intense dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$ avec un maximum à 440cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 480cm^{-1} , et une bande intense et relativement fine avec un maximum à 655cm^{-1} qui domine le spectre, cette bande présente un épaulement dans la région $750\text{-}780\text{cm}^{-1}$.

Dans le but de bien comprendre la structure du verre de dioxyde de tellure et par suite de pouvoir attribuer les bandes Raman observées sur le spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure pur, il est recommandé de connaître la phase cristalline qui présente le modèle pour ce verre. Plusieurs études ont été effectuées au laboratoire SPCTS dans le but de la recherche d'une phase cristallisée parente de la structure du verre de dioxyde de tellure pur. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est intéressante dans ce cadre car elle est la première à cristalliser à partir du verre de dioxyde de tellure [COL 01, BLA 99].

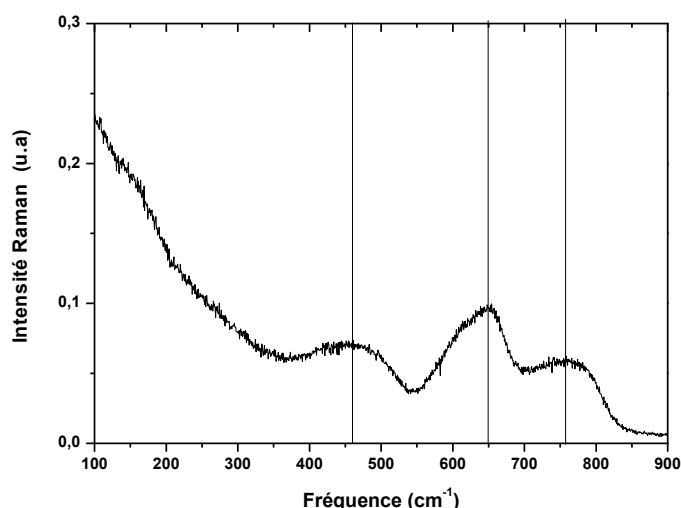
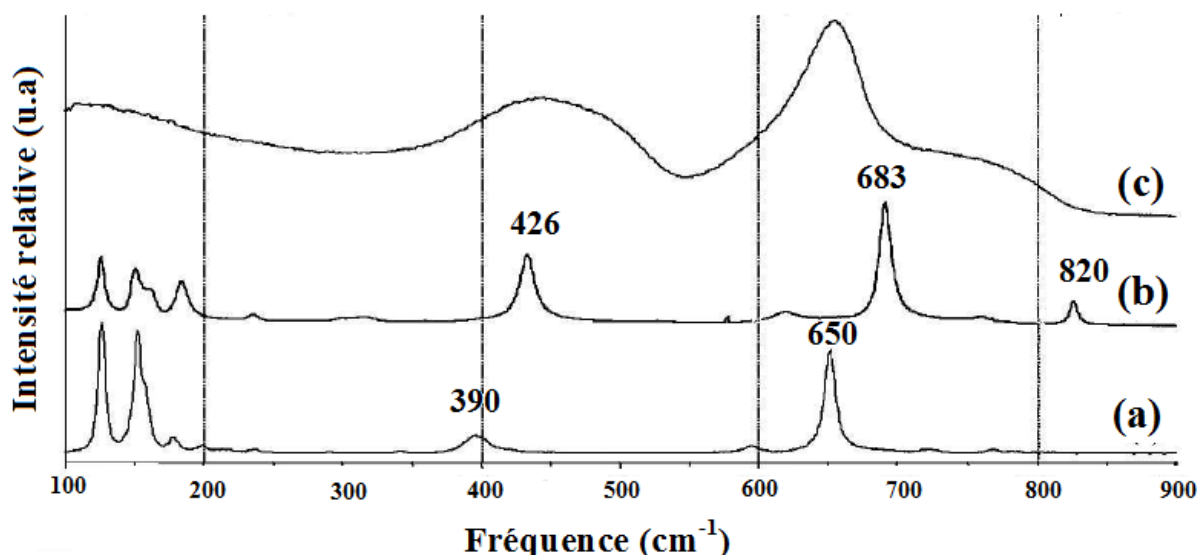


Figure I- 8. Spectre de diffusion Raman d'un verre de dioxyde de tellure pur.

En spectrométrie vibrationnelle, il est généralement admis qu'une phase cristallisée peut jouer le rôle de structure parente d'un matériau vitreux si les spectres vibrationnels du matériau vitreux constituent l'enveloppe des spectres vibrationnels de la structure cristallisée en question. Ceci est en adéquation avec l'hypothèse qui suppose que les fragments structuraux constituant les réseaux cristallisés et vitreux sont similaires mais déformés dans le cas du réseau vitreux. La déformation des fragments structuraux entraîne logiquement un abaissement de leur symétrie et donc la disparition des règles de sélection, il en résulte un élargissement des bandes de vibration [NOG 03].

La comparaison des spectres Raman des phases cristallines de TeO_2 avec le spectre du verre de TeO_2 , fut parmi les méthodes utilisées dans le cadre de cette recherche (figure I-9) [NOG 03].

Il a été constaté qu'une bonne correspondance existe entre la bande intense du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite (fig.I-9.a) située à 650 cm^{-1} , avec la bande intense et relativement fine du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure (figure I-9.c). Cette bande est attribuée à des mouvements d'élongation des liaisons terminales Te-O . Par contre, dans la région de la bande large ($400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), il est plus difficile, voire impossible de rapprocher les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées de celui du verre. En effet, le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite se caractérise par une absence de bande dans la région $400 - 500\text{ cm}^{-1}$.



**Figure I- 9. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.
 (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$
 (c) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure pur**

Quant à la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, le spectre de diffusion Raman de cette phase (figure I-9.b) comporte une bande intense dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, plus exactement à 426 cm^{-1} , qui correspond au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Te, cette bande traduit le degré de polymérisation des molécules TeO_2 dans cette phase [SOU 07]. Par contre, la région haute du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est moins en accord avec celle du verre de dioxyde de tellure pur. Mais comme la longueur des liaisons est variable dans le verre cette bande est plus large que celles des spectres des phases cristallisées. De plus, à cause de l'existence de la bande large et relativement intense dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, il a été conclu que le degré de polymérisation des molécules TeO_2 est plus élevé pour le verre de dioxyde de tellure que pour la phase cristallisée paratellurite mais il semble comparable à celui de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. La bande intense située à 426 cm^{-1} dans le spectre de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ constitue donc une singularité. En effet, bien que les deux structures possèdent les mêmes fragments structuraux, c'est-à-dire des ponts Te-O-Te (paragraphe II-1), le spectre Raman de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ne manifeste pas de signe de polymérisation des molécules dans leurs structures. Par conséquent, il a été considéré que $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est la phase cristalline qui peut servir comme modèle pour les verres riches en dioxyde de tellure. De plus, des modélisations effectuées en utilisant le logiciel Lady [SMI95] au laboratoire SPCTS, des spectres Raman de

toutes les variétés polymorphiques stables de TeO_2 , ainsi que d'autres études basées sur les données de diffusion totale (neutrons + RX) [DUR 06], et de Monte-Carlo Inverse (RMC) [HAM 10] ont permis d'appuyer ces hypothèses.

Par ailleurs, l'ajout d'oxydes modificateurs au verre de dioxyde de tellure peut provoquer la destruction des ponts Te-O-Te dont la fréquence de vibration apparaît dans la gamme spectrale de 400 à 500 cm^{-1} . Par conséquent, les entités TeO_4 qui forment initialement le verre se transforment en entités TeO_3 isolées formées des liaisons Te-O terminales dont la fréquence de vibration apparaît dans la région hautes fréquences 700-800 cm^{-1} , d'où l'augmentation de l'intensité de l'épaule localisé dans ces fréquences. Suite à cette transformation, la bande caractéristique de la dépolymérisation du réseau du verre de dioxyde de tellure (400-500 cm^{-1}) diminue en intensité. Lorsque la quantité en oxyde modificateur augmente et notamment dans le cas des oxydes modificateurs forts (voir paragraphe II.2, cas de cation faible), citons par exemple Ti_2O , toutes les entités TeO_4 se transforment en unités TeO_3 isolées et la structure devient de type « îlots » comme observée par exemple dans le cas de la phase cristalline Ti_2TeO_3 [FRI 80]. Le spectre de cette dernière est dominé d'une bande intense situé à 725 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Te-O terminales où $d_{\text{Te-O}} = 1,832$ et $1,896 \text{ \AA}$ [FRI 80].

IV. Etude bibliographique des systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$

L'étude complète d'un système ternaire nécessite la connaissance détaillée des pseudo-binaires mis en jeu. D'abord nous rappellerons les données bibliographiques du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ puis nous détaillerons les données bibliographiques du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et finalement celles du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$.

IV-1. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$

IV-1-1. Etude à l'équilibre

a. Diagramme de phase

La première étude du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, réalisée par Marinov et *al* [MAR 72], a conduit à proposer le diagramme présenté à la figure I-10. Deux phases cristallines stables ont été identifiées dans ce binaire, $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ et ZnTeO_3 (qui correspondent dans le diagramme

binaire aux compositions 60:40 et 50:50 en TeO_2 et ZnO respectivement). Les structures de ces phases cristallines ont été résolues par Kazhukarov [KOZ 86]. Dans ce travail une attention est portée à la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ puisque cette dernière appartient au domaine de composition des verres TeO_2 - ZnO . La phase ZnTeO_3 ne présente pas beaucoup d'intérêt pour notre étude qui est basée essentiellement sur l'étude de verres tellurites. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace $P bca$ [HAN 67], avec les paramètres de maille suivants : $a = 7,36 \text{ \AA}$ $b = 6,38 \text{ \AA}$ et $c = 12,32 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$ motifs par maille. Elle est constituée d'entités TeO_3 isolées et TeO_{3+1} avec différentes longueurs de liaison Te-O : 1,86, 1,88 et 1,90 \AA . Dans la littérature, il y a un manque d'information au niveau du spectre Raman de cette phase.

D'autres études menées ultérieurement par NAWASH et *al* [NAW 06] ont abouti à identifier d'autres phases cristallisées métastables dans le même système qui n'apparaissent qu'à hautes températures et disparaissent après refroidissement au sein du système TeO_2 - ZnO . Les phases ainsi que leurs compositions relatives sont marquées sur le diagramme proposé par Marinov (figure I-10).

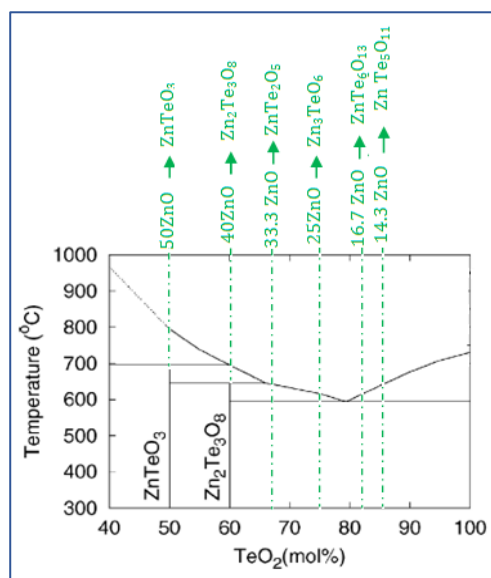


Figure I- 10. Diagramme binaire TeO_2 - ZnO réalisé par Marinov et al. [MAR 72].

b. La phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

i. Description de la structure

Hanke *et al.* [HAN 66] ont déterminé les paramètres de maille et les positions atomiques de la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Ensuite, Feger *et al.* [FEG 99] ont précisé les paramètres de maille et les positions atomiques de cette phase ainsi que celles de quatre autres structures isotypes ($\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ et Co) [FEG 99, TRO 70]. La phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace C12/c1 avec les paramètres de maille suivants: $a = 12,681 \text{ \AA}$, $b = 5,200 \text{ \AA}$, $c = 11,786$, $\beta = 99,60^\circ$ et $Z = 4$ motifs par maille [FEG 99]. Une projection de la maille de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ dans le plan ($x0z$) est donnée sur la figure I-11.

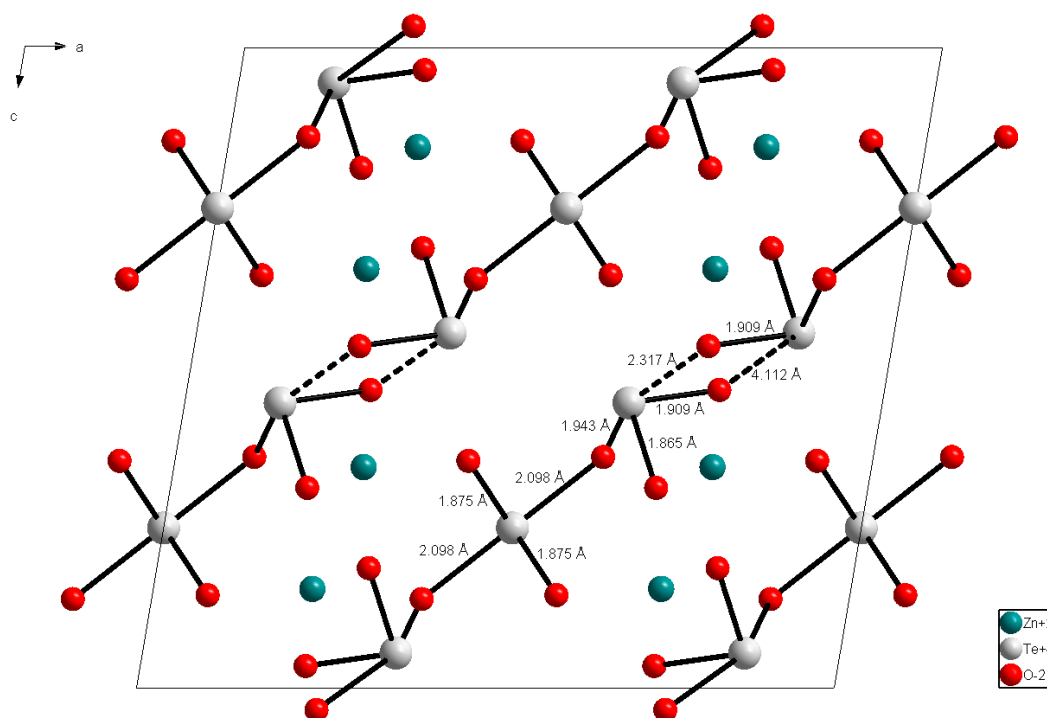


Figure I- 11. Projection de la structure de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ dans le plan ($x0z$).

Dans cette structure, les anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ sont formés à partir de deux ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$, lesquels apportent la charge, et d'une molécule TeO_2 , laquelle se positionne entre les deux ortho-anions. Donc la structure de cette phase est formée des entités TeO_{3+1} et des disphénoïdes TeO_4 . La figure I-12 illustre l'environnement de l'atome de tellure dans les deux états de coordinence rencontrés dans cette structure (TeO_4 et TeO_{3+1}). Il a été constaté que deux atomes de tellure sur trois voient leur environnement se modifier avec l'ajout de ZnO [NOG 03]. Les anions complexes s'organisent en chaînes parallèles séparées

les unes des autres par les cations Zn^{2+} , à l'intérieur desquelles deux ortho-anions consécutifs s'arrangent de manière à opposer leur moment dipolaire. Des ponts doubles très asymétriques (1,91-2,32Å) sont alors formés donnant ainsi des anions complexes $[Te_2O_6]^{4-}$. Les atomes de zinc sont eux entourés de six atomes d'oxygène au sein d'un octaèdre déformé.

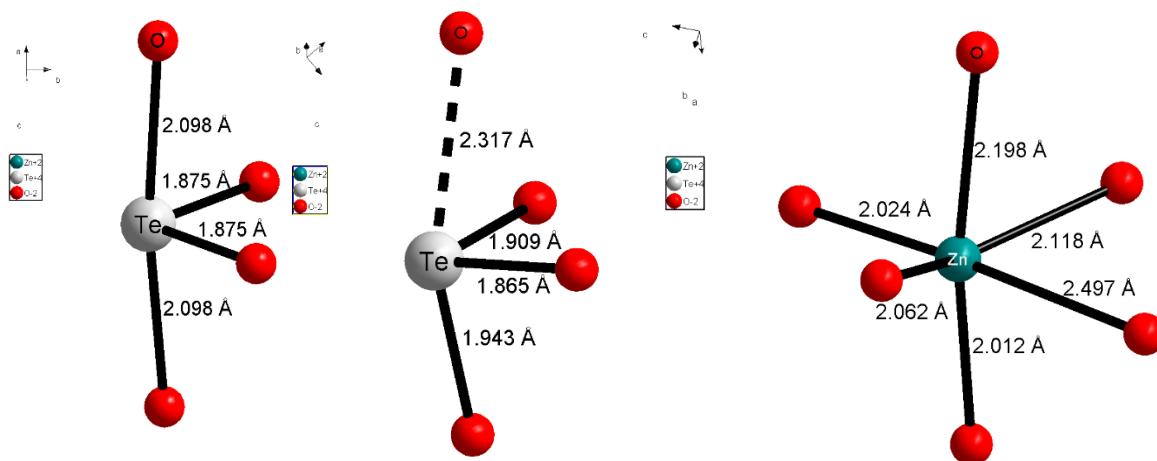


Figure I- 12. Environnements de l'atome de tellure et de zinc dans la phase $Zn_2Te_3O_8$.

ii. Etude vibrationnelle

Le spectre de la phase cristallisée $Zn_2Te_3O_8$ synthétisée par O. Noguera *et al.* [NOG 03] est identique à ceux proposés par Sekiya *et al.* [SEK 94] pour cette même phase et pour la phase cristallisée isotype $Mg_2Te_3O_8$. Le spectre de la phase cristallisée $Zn_2Te_3O_8$ (figure I-13) est dominé par une bande intense à 726 cm^{-1} , laquelle est attribuée au mouvement d'élongation symétrique de la molécule TeO_2 en phase avec l'élongation de la liaison la plus courte des pyramides trigonales (1,87 Å). En fait, cette vibration correspond au mouvement d'élongation en phase des liaisons terminales des anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$, ces liaisons possèdent des longueurs voisines. A 647 cm^{-1} apparaît une autre bande intense qui est attribuée aux ortho-anions et plus particulièrement aux mouvements d'élongation des deux liaisons Te-O non-pontantes (1,87 et 1,91Å). La présence de bandes de vibration dans la région $400\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$ traduit l'existence de ponts dans la structure de la phase cristallisée $Zn_2Te_3O_8$.

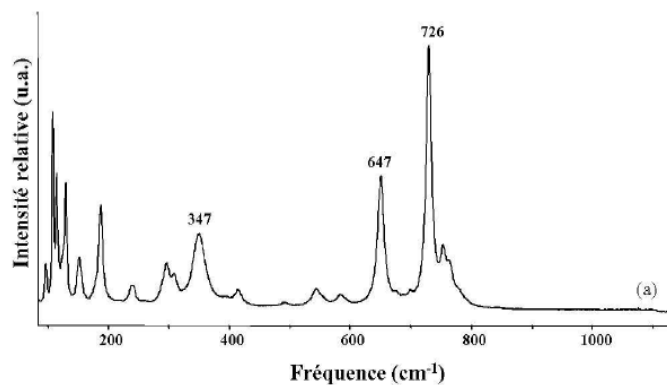


Figure I- 13. Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ [NOG 03].

IV-1-2. Etude hors équilibre

a. Domaine vitreux

Plusieurs études ont été menées sur la détermination du domaine vitreux au sein du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. L'étendue du domaine vitreux varie toutefois selon les conditions expérimentales. Le tableau suivant récapitule les principaux résultats obtenus par différentes études.

Tableau I- 1. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ selon différents auteurs.

Auteurs et date	Conditions expérimentales	Etendue du domaine vitreux (% mol ZnO)
Kozhukharov et al. (1978) [KOZ 78]	Fusion à 800-1000°C de 2g du mélange puis trempe à l'air.	9,2-40
Burger et al. (1992) [BUR 92]	Fusion à 860-950°C pendant 45 min, avec une vitesse de refroidissement : 1°C/s et 10°C/s.	20-30 (à $v = 1^\circ\text{C/s}$) et 17,4-37,2 (à $v = 10^\circ\text{C/s}$)
Sekya et al. (1994) [SEK 94]	Fusion à 700-1100 °C pendant 30 min. Trempe à l'air ou dans la glace tout dépend de la composition.	10 - 40
Sidek et al. (2009) [SID 09]	Fusion à 750-800 °C pendant 1h.	10 - 40
Soulis et al. (2010) [SOU 10]	Fusion à 700 °C pendant 20 min dans une nacelle en platine.	18-38

b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$

L'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ a été déjà établie par plusieurs auteurs [BUR 92, SEK 94, STA 10]. Le spectre Raman de ces verres (figure I-14) présente trois bandes principales, situées respectivement vers 450, 650 et 750 cm^{-1} . L'introduction de ZnO dans le verre tellurite a provoqué le déplacement de la bande située initialement à 640 cm^{-1} vers les hautes fréquences (690 cm^{-1}). De même, la bande Raman à 720 cm^{-1} se déplace vers 750 cm^{-1} et son intensité augmente pour les compositions en ZnO de 10 à 20 % mol, puis se déplace encore plus loin, vers 790 cm^{-1} pour les teneurs en ZnO au-delà de 20 % mol. Ceci a permis de conclure que les entités principales constituant le verre de TeO_2 pur (TeO_4) se transforment progressivement en pyramides trigonales TeO_3 tout en passant par un état intermédiaire TeO_{3+1} .

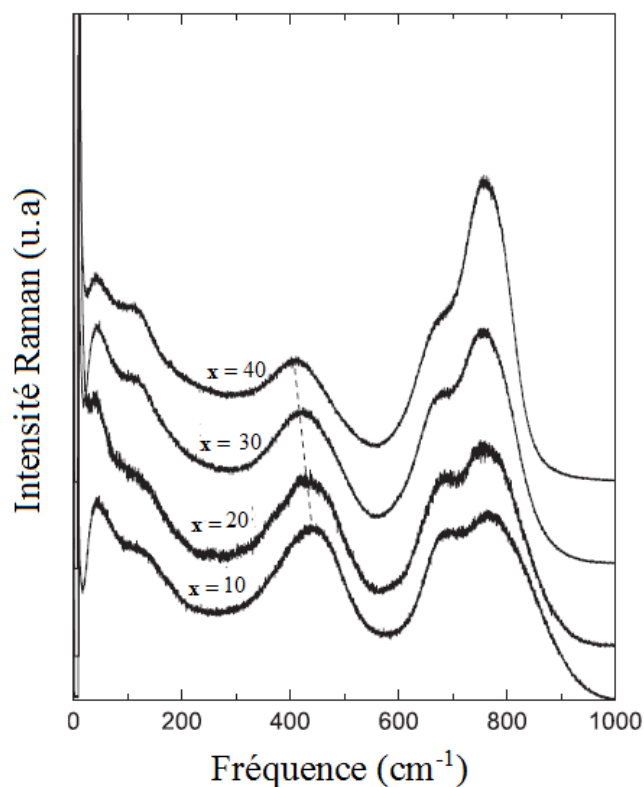


Figure I- 14. Spectres de diffusion Raman des verres de compositions $(100-x)$ TeO_2 - x ZnO [STA 10].

La bande située vers 450 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation des ponts Te-O-Te , se déplace vers 410 cm^{-1} pour les teneurs en ZnO au-delà de 20 % mol et son intensité diminue progressivement. Ce déplacement de la bande de 450 vers 410 cm^{-1} a été attribué à l'apparition des ponts Zn-O-Te ou Zn-O-Zn dont la fréquence de vibration est vers 410 cm^{-1} [MOH 10, STA 10].

Kozhukharov *et al.* ont rapporté que ZnO est présent sous forme d'octaèdres ZnO_6 dans les chaînes de verres tellurites ou entre ces chaînes [KOZ 86]. Pour les faibles teneurs en ZnO , quelques disphénoïdes TeO_4 deviennent asymétriques avec une liaison Te-O_{ax} allongée d'où la formation d'entités TeO_{3+1} similaires à celles observées dans la phase cristalline $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Finalement, les groupements TeO_{3+1} perdent progressivement l'atome d'oxygène de la liaison allongée et se transforment en pyramides trigonales TeO_3 pour des concentrations en ZnO plus élevées, et en conséquence la structure devient alors proche de la phase cristalline ZnTeO_3 [KOZ 86, STA 10].

Récemment, une étude par spectroscopie Raman et spectrométrie d'absorption des rayons X, sur les verres du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$ (avec $x = 10, 20, 30$ et 35 mol%), a montré que le nombre de coordination de l'atome de zinc diminue de 6,2 à 4,1 et que les longueurs de liaisons Zn-O restent constantes en fonction de l'ajout de ZnO dans la composition du verre (voir tableau I-2). Ceci a permis de suggérer que les tétraèdres ZnO_4 ainsi formés agissent comme des formateurs du réseau vitreux pour des compositions riches en ZnO [THO 13].

Tableau I- 2. Résultats de l'étude par spectrométrie d'absorption des rayons X sur des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$ [THO 13].

Echantillon	$d_{\text{Zn-O}}$ (Å)	coordinnence de l'atome de zinc
85TeO₂-15ZnO	$1,974 \pm 0,022$	$6,2 \pm 1,6$
80TeO₂-20ZnO	$1,981 \pm 0,017$	$4,3 \pm 0,8$
70TeO₂-30ZnO	$1,976 \pm 0,024$	$4,1 \pm 1,0$
65TeO₂-35ZnO	$1,939 \pm 0,013$	$4,1 \pm 0,7$

IV-2. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

IV-2-1. Etude à l'équilibre

Le diagramme de phase du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ a été établi en 1990, il comporte un seul composé stable de formule TiTe_3O_8 qui correspond dans le diagramme binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ à la composition $75\text{TeO}_2\text{-}25\text{TiO}_2$ [MEU 71].

a. La phase cristallisée TiTe_3O_8

i. Etude structurale

TiTe_3O_8 est le seul composé cristallin du système $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2$. Il est difficile de former la phase pure TiTe_3O_8 par réaction à l'état solide entre TiO_2 et TeO_2 à cause de la vaporisation de TeO_2 qui a lieu rapidement à haute température. Ainsi, peu d'études furent consacrées à la formation de cette phase. Bayer *et al.* [BAY 62] ont chauffé des mélanges de TiO_2 et de TeO_2 pendant vingt heures entre 600°C et 700°C dans la région riche en TeO_2 et ont montré que TiTe_3O_8 cristallise dans une maille primitive cubique ($a = 10,956 \text{ Å}$).

Par la suite, Galy et Meunier [MEU 70] ont déterminé la structure de cette phase obtenue par chauffage, à 700°C pendant douze heures, d'un mélange de poudres de TiO_2 et TeO_2 dans les proportions stœchiométriques un pour trois. Un second traitement thermique identique au précédent a été effectué pour obtenir la phase pure.

Cette phase cristallise suivant une maille cubique de groupe d'espace $I \bar{a}3$, avec le paramètre de maille $a = 10,956 \text{ \AA}$, $Z=8$ motifs par maille. Yamaguchi *et al.* [YAM 88] ont signalé l'existence d'une phase TiTe_3O_8 métastable hexagonale ($a = 10,764 \text{ \AA}$ et $c = 5,142 \text{ \AA}$).

Plus récemment, O. Noguera *et al.* [NOG 03] ont synthétisé cette phase et ont résolu sa structure. La résolution de structure est en accord avec les travaux antérieurs. Une projection de cette structure dans le plan (010) est présentée sur la figure I-15.

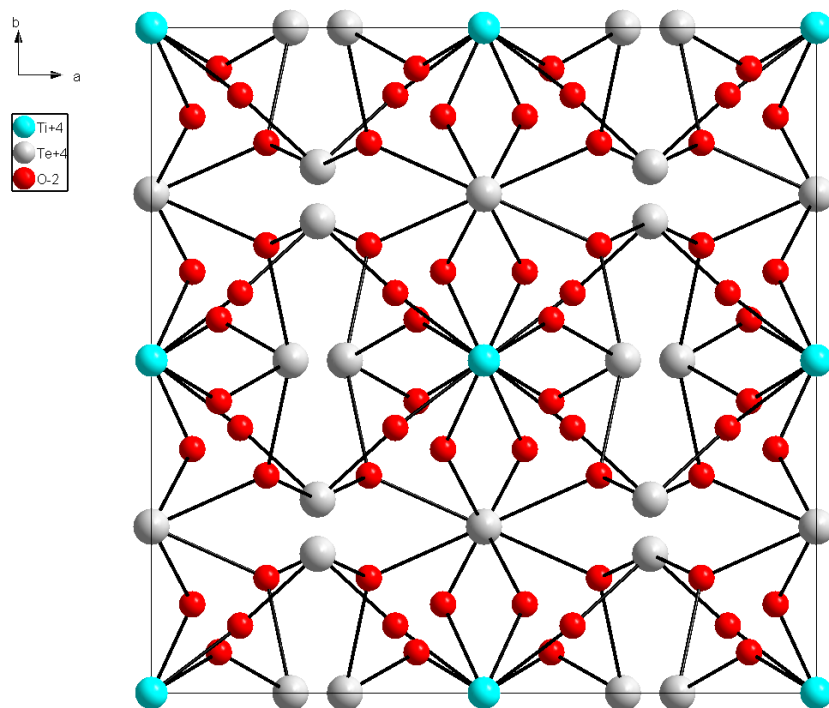


Figure I- 15. Projection dans le plan ($x0z$) de la structure de la phase TiTe_3O_8 .

Cette structure décrit un réseau fluorine déformé de paramètre de maille $a/2$. La figure I-16 représente les polyèdres de coordination des atomes de tellure et de titane :

- Un disphénoïde TeO_4 avec deux distances équatoriales $\text{Te-O}(2) = 1,883 \text{ \AA}$ et deux distances axiales $\text{Te-O}(1) = 2,113 \text{ \AA}$. La valence électrostatique de liaison est de 3,94 pour l'atome de tellure [BRO 85].
- Un octaèdre TiO_6 régulier avec six distances $\text{Ti-O}(2) = 1,955 \text{ \AA}$. La valence électrostatique de liaison est de 4,13 pour l'atome de titane.

L'enchaînement des polyèdres de tellure par des sommets constituent le réseau tridimensionnel au sein duquel viennent s'insérer les octaèdres de titane dans de longs tunnels parallèles à l'axe (Ox) assurant ainsi la cohésion du réseau.

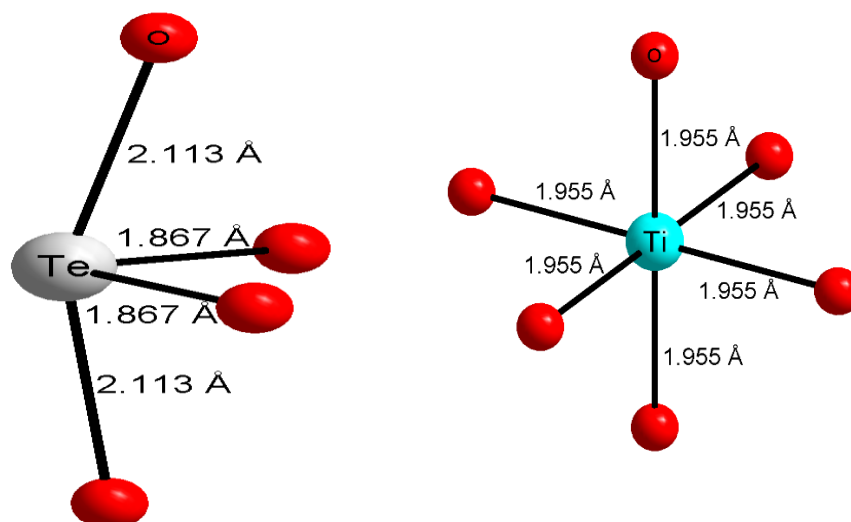


Figure I- 16. Environnement des atomes de tellure et de titane dans la structure de la phase TiTe_3O_8 .

ii. Etude vibrationnelle

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 (figure I-17) est caractérisé par une bande intense à environ 480 cm^{-1} . Au-dessus de cette bande il y en a six de moindre intensité dont celle à 650 cm^{-1} . Vu l'absence de bandes dans la région des hautes fréquences du spectre Raman de cette phase, la structure de TiTe_3O_8 est considérée comme un réseau dans lequel ni les liaisons Te-O ni celles Ti-O ne peuvent être considérées comme terminales. Celles-ci forment en fait des ponts Te-O-Ti. La modélisation du spectre Raman de cette phase montre que la bande située à 480 cm^{-1} du spectre de diffusion Raman est due à la vibration symétrique de l'atome d'oxygène situé dans le pont Te-O-Ti [SOU 07]. La bande attribuée à la vibration symétrique est très intense (480 cm^{-1}) et semble indiquer que le pont est « spectrochimiquement » très symétrique ($\text{Te-O} = 1,88\text{ Å}$ et $\text{Ti-O} = 1,95\text{ Å}$). De plus, d'un point de vue strictement chimique, le composé TiTe_3O_8 ne peut pas être considéré comme une structure tellurite car il ne comporte aucun ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$ ni d'anion complexe $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ contrairement à d'autres structures comme $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ dans lesquelles de tels anions complexes sont l'unité structurale de base [MEU 71]. En fait, cette structure a été assimilée à une phase cristalline de la solution solide $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$ de TiO_2 dans TeO_2 . Il est intéressant de noter que la similitude des positions des bandes du spectre Raman du verre de TeO_2 pur et de TiTe_3O_8 est dictée par la ressemblance de la nature chimique de la liaison entre

les atomes d'oxygène et leurs premiers voisins et donc de la longueur des liaisons formant les ponts Te-O-Te et Te-O-Ti respectivement dans ces structures.

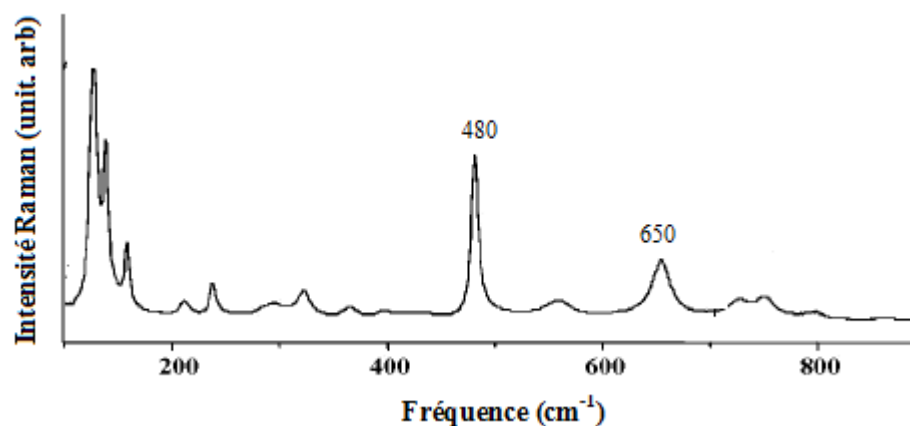


Figure I- 17. Spectre de diffusion Raman de la phase TiTe_3O_8 [NOG 03].

IV-2-2. Etude hors équilibre

a. Domaine vitreux

Plusieurs études ont été menées sur le binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, toutefois les limites du domaine vitreux sont dépendantes des conditions expérimentales tels que la température de fusion, le temps de fusion et la nature de la trempe. Les études établies au sein du système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ sont rassemblées dans le tableau I-3.

Tableau I- 3. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ suivant différents auteurs.

Auteurs et date	Conditions expérimentales	Etendue du domaine vitreux (% mol TiO_2)
Sabadel <i>et al.</i> (1997) [SAB 97]	Mélange, broyage dans un mortier en agate puis le mélange est porté à 450°C pendant 2h, avec $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ dans le but d'évaporer le dioxyde de carbone et ensuite une fusion pendant 2h à 900°C .	7 - 20.
Udovic <i>et al.</i> (2006) [UDO 06]	Fusion à 900°C pendant 10 min, dans un creuset en platine.	10-15 (trempe à l'air) 5-18 (Trempe dans la glace).
Villegas <i>et al.</i> (2007) [VIL 07]	Un mélange de 10 g de réactifs (TeO_2 , TiO_2) placé dans une nacelle en platine et porté à une température de $730 - 840^\circ\text{C}$ pendant 30 min.	- La composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{TiO}_2$ abouti à un verre. Les compositions $95\text{TeO}_2\text{-}5\text{TiO}_2$ et $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{TiO}_2$ aboutissent respectivement à l'apparition de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et à un mélange de deux phases TiTe_3O_8 et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.
Soulis <i>et al.</i> 2007 [SOU 07]	Les produits de départ, TeO_2 et TiO_2 , sont mélangés et broyés dans les puis placés dans des tubes en or scellés. Ce mélange chauffé à 800°C pendant 30 min puis subit une trempe dans un mélange eau-éthanol-sel (-15°C).	5-18

b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

Le spectre de diffusion Raman du verre de composition $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ (avec $x = 5, 10, 15$ et 18% mol) a été précédemment présenté par Sabadel *et al.* [SAB 97], Noguera *et*

al. [NOG 03] et puis par Soulis *et al.* [SOU 07]. Une superposition des spectres de diffusion Raman des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$, du verre de TeO_2 pur, la phase cristallisée TiTe_3O_8 et la phase cristallisée TiO_2 , est montrée à la figure I-18. Les spectres Raman des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ sont caractérisés par une bande située vers 450 cm^{-1} et une autre bande plus intense localisée vers 655 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 750 cm^{-1} . L'épaulement vers 610 cm^{-1} est observé sur le spectre de la phase cristallisée TiTe_3O_8 . La figure révèle une ressemblance entre le spectre du verre de TeO_2 pur et ceux des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$. De plus, ces derniers ne comportent pas de bandes caractéristiques de la phase TiO_2 . Ce fait est expliqué à partir des propriétés vibrationnelles et structurales des phases cristallisées, soit TeO_2 et TiTe_3O_8 . Une décomposition des spectres en oscillateurs gaussiens a été effectuée parallèlement à une étude de processus de cristallisation des échantillons vitreux et a permis de conclure que quelle que soit la composition du verre, les fragments associés aux composés TiTe_3O_8 et $\text{TeO}_2-\gamma$ se forment en premier lieu [SOU 07].

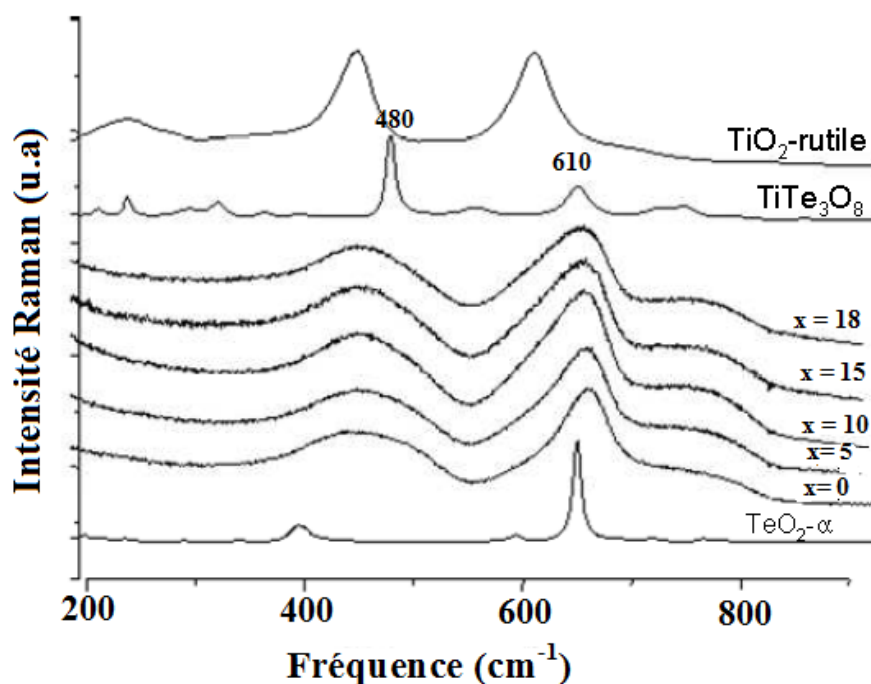


Figure I- 18 Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2-\alpha$, des verres de compositions $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$, de la phase cristallisée TiTe_3O_8 , et de la phase cristallisée TiO_2 rutile [SOU 07].

Les verres étudiés sont moins riches en oxydes de titane ($0,05 \leq x \leq 0,18$) que le composé cristallisé TiTe_3O_8 ($x = 0,25$) et TeO_2 est toujours excédentaire ce qui explique la formation des phases cristallisées de TeO_2 . Les verres possèdent donc des fragments structuraux élémentaires proches de ceux des cristaux de TiTe_3O_8 . Dans cette structure, les

ponts mixtes Te-O-Ti symétriques, sont responsables de la bande intense située à 480 cm^{-1} . L'observation des bandes caractéristiques de ce composé lors de la cristallisation des verres suggère que le même type de ponts existe dans tous ces verres. La conservation des spectres des verres malgré le taux croissant de TiO_2 s'explique par le changement progressif des ponts Te-O-Te en ponts Te-O-Ti qui sont indiscernables spectrochimiquement. Ainsi la structure des verres peut être considérée comme une « solution solide » $x\text{TiO}_2\text{-(1-x)TeO}_2$, tel que ce fut proposé précédemment dans l'analyse du composé TiTe_3O_8 . Donc ni la coordinence des atomes de tellure, ni celle des atomes de titane ne change avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 lors de la formation des verres.

Il apparaît donc que les atomes de tellure et de titane conservent leur propre environnement. Comme dans la structure de la phase cristallisée TiTe_3O_8 , le modificateur de réseau ne modifie pas l'environnement du formateur. Du fait, le titane joue le rôle de stabilisateur du réseau vitreux, par ailleurs, Cuevas *et al.* [CUE 95] ont évoqué ce caractère lorsqu'ils ont introduit une faible proportion de TiO_2 (5%) dans des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ pour augmenter le domaine vitreux.

IV-3 Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$

IV-3-1. Etude à l'équilibre

a. Rappel sur la phase cristallisée GeTe_2O_6

Des petits cristaux de GeTe_2O_6 sont obtenus accidentellement au laboratoire SPCTS [JEN 09], au cours d'un essai d'exploration du système $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$. Un mélange (1GeO_2 , 1TeO_2) est dissous dans de l'acide fluorhydrique et évaporé lentement à 180°C . Le produit issu de l'évaporation est broyé et mis dans un tube en platine serti qui est placé dans un four tubulaire à 400°C . Les cristaux obtenus sont sous forme de petites tablettes.

Cette phase cristallise dans le système monoclinique selon le groupe d'espace $\text{P}12_1/\text{n}1$ ($a = 5,22$; $b = 6,973$ et $c = 7,325\text{ Å}$, $\beta = 91,66$, $Z = 4$ motifs par maille).

Dans cette structure, l'atome de germanium est en coordinence six, occupant le centre d'un octaèdre presque parfait (Figure I-19.b). Les distances Ge - O varient de $1,870(5)$ jusqu'à $1,878(5)\text{ Å}$.

L'atome de tellure est fortement lié à trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3. Il occupe le centre d'un tétraèdre dont le quatrième sommet correspond à la direction de la paire

électronique non engagée E (Figure I-19.a). Trois liaisons faibles peuvent être également attribuées à l'atome de tellure dans cette structure. Le polyèdre de l'atome de tellure est dans ce cas décrit comme étant un octaèdre distordu. La paire électronique non engagée E pointe à travers la face formée par les atomes O1i, O1ii et O3iii (Figure I-19.a).

La structure de GeTe_2O_6 est basée sur l'association d'octaèdres GeO_6 et d'unités TeO_3 partageant des sommets entre eux. Chaque atome de tellure est lié à trois atomes de germanium différents par des sommets oxygène et chaque octaèdre GeO_6 est connecté à dix autres octaèdres par l'intermédiaire de six unités TeO_3 .

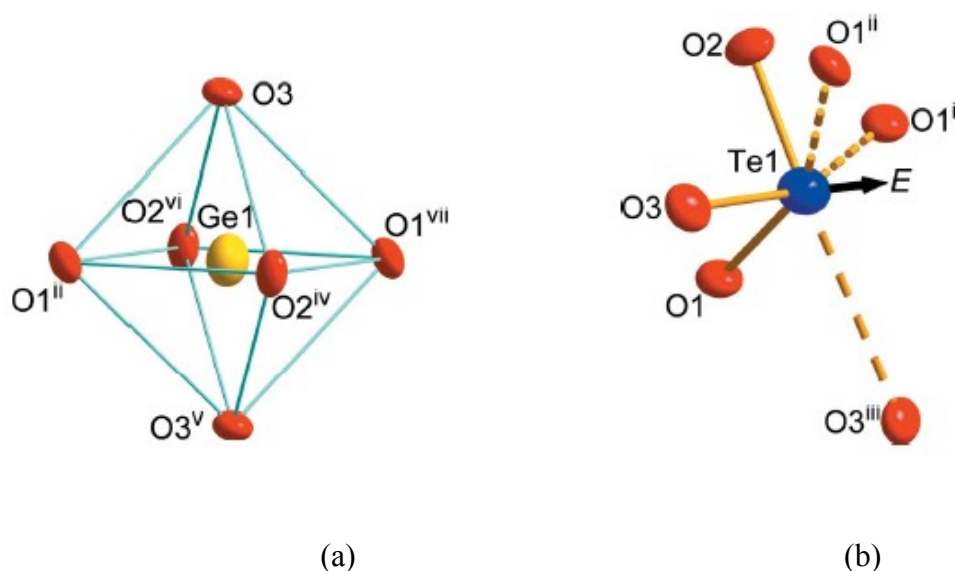


Figure I- 19. Environnement des atomes Ge (a) et Te (b) dans la structure de GeTe_2O_6 [JEN 09].

Tableau I- 4. Les distances M-O dans la phase GeTe_2O_6 .

Liaison	Distance (Å)
Te1—O3	1,873 (5)
Te1—O2	1,874 (5)
Te1—O1	1,903 (5)
Te1—O1 ⁱ	2,852 (5)
Te1—O1 ⁱⁱ	2,877(5)
Te1—O3 ⁱⁱⁱ	2,968 (5)
Ge1—O3	1,870 (5)
Ge1—O1 ⁱⁱ	1,877 (4)
Ge1—O2 ^{iv}	1,878 (5)

IV-3-2. Etude hors équilibre

a. Domaine vitreux

Le domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ a été étudié précédemment. Les principaux auteurs, les conditions expérimentales et les résultats sont listés dans le tableau I-5.

Tableau I- 5. Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ suivant différents auteurs.

Auteurs et date	Conditions expérimentales	Domaine vitreux (% mol en GeO_2)
Imaoka <i>et al.</i> 1962 [IMA 62]	-	7,1-35,6
Vogel <i>et al.</i> 1974 [VOG 74]	-	10,2-100
Dimitriev <i>et al.</i> 1976 [DIM 76]	Chauffage de 50 g du mélange ($\text{TeO}_2\text{+GeO}_2$) dans un four électrique pendant 30min à 900-1200°C.	15-100 (les compositions entre 10 et 15 mol% en GeO_2 donnent des verres peu cristallisés).
Kalampounias <i>et al.</i> 2011 [KAL 11]	TeO_2 et GeO_2 ont été mélangés et broyés puis placés dans une nacelle en platine portés à 700-800 °C dans un four pendant 15-30 min. Le liquide est refroidi dans un mélange (eau+glace).	0-100

b. Etude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$

Les verres à base GeO_2 suscitent un grand intérêt grâce à leur transmission dans la gamme de fréquence allant de 0,3 à 5 μm du visible à l'infrarouge, associée à une faible énergie de phonons comparable à celle des verres à base de SiO_2 [PER 97], qui rendent ces matériaux appropriés à des applications laser en infrarouge moyen. Dans les verres GeO_2 , les ions Ge^{4+} et O^{2-} sont dotés d'une forte énergie interatomique qui donne une meilleure stabilité thermique et une forte résistance mécanique. Tout cela fait de l'ajout de GeO_2 au sein d'un verre tellurite un grand intérêt. De plus, comme TiO_2 , cet oxyde permet de limiter la dépolymérisation du réseau tellurite.

En effet, le dioxyde de germanium est un formateur du réseau vitreux. Cet oxyde est caractérisé par le changement de coordinence de l'atome de germanium de [6] à [4] lorsque la concentration en GeO_2 diminue dans la composition du verre. Ce fait est appelé l'anomalie de germanate. Ceci a été détecté par des évolutions importantes des propriétés du verre de germanate en fonction de la teneur en GeO_2 .

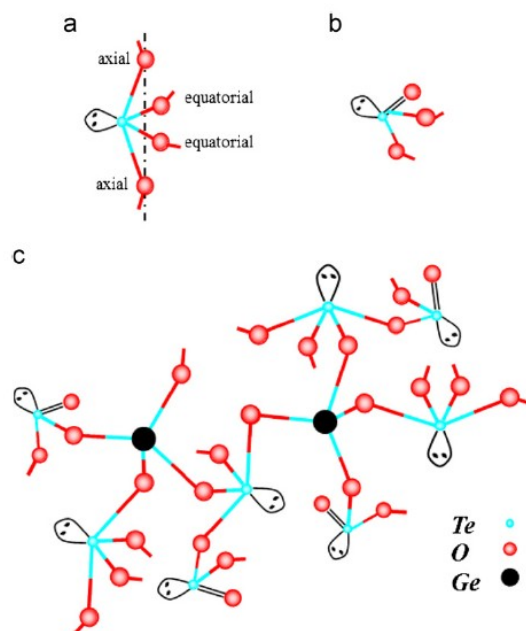


Figure I- 20. Schéma du modèle structural des verres $x\text{TeO}_2-(100-x)\text{GeO}_2$. L'ajout de GeO_2 au réseau de verre de TeO_2 entraîne la transformation des entités TeO_4 (a) en TeO_3 (b). c- Les unités structurales des verres du système $x\text{TeO}_2-(100-x)\text{GeO}_2$, TeO_4 , TeO_3 et GeO_4 [KAL 11].

Des études structurales par spectroscopie Raman sur les verres contenant deux oxydes formateurs, à savoir TeO_2 et GeO_2 , ont été publiées. Kalampounias *et al.* [KAL 11] ont étudié les verres du binaire $x\text{TeO}_2-(100-x)\text{GeO}_2$ (avec $x = 0 ; 20 ; 40 ; 60 ; 80$ et 100 % mol) dans le but d'expliquer les changements structuraux dans les verres tellurites lors de l'ajout d'un autre oxyde formateur de réseau vitreux. Ceci a permis de conclure que le réseau est formé par un mélange de disphénoïdes TeO_4 , de pyramides trigonales TeO_3 et de tétraèdres GeO_4 [KAL 11] (figure I-21). Les spectres Raman ont été enregistrés et décomposés en oscillateurs gaussiens afin de bien quantifier les changements structuraux qui ont lieu dans ces verres. Quatre oscillateurs gaussiens ont été utilisés dans la région spectrale $[500-850\text{ cm}^{-1}]$ pour le verre de TeO_2 pur ($x = 100$) : vers 769 , 715 , 644 et 583 cm^{-1} (figure I-22). Dans la région des fréquences moyennes $[400-500\text{ cm}^{-1}]$, un seul oscillateur gaussien localisé à 475 cm^{-1} a été utilisé et attribué au mouvement d'élongation symétrique d'oxygène pontant Ge-O-Ge dans GeO_4 . Avec l'ajout de GeO_2 , cet oscillateur s'associe avec celui situé vers 420 cm^{-1} . Pour le verre riche en GeO_2 , deux bandes apparaissent vers 347 et 520 cm^{-1} attribuées respectivement au mouvement de déformation de l'atome de Ge et de l'entité GeO_4 .

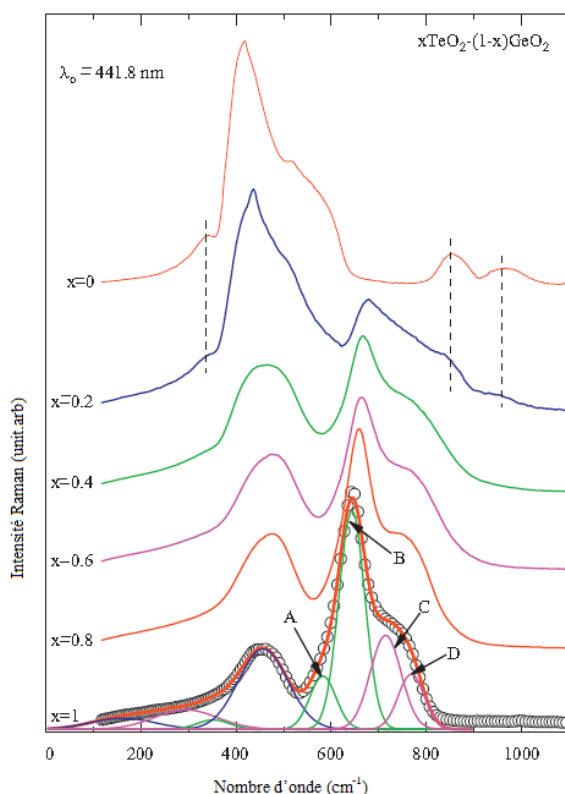


Figure I- 21. Spectres de diffusion Raman des verres de compositions $x\text{TeO}_2-(100-x)\text{GeO}_2$ ($x = 0; 10; 40; 60; 80$ et 100) [KAL 11].

Dans la région $[500-620 \text{ cm}^{-1}]$ du spectre enregistré pour le verre de GeO_2 pur et les compositions riches en GeO_2 apparaît à 595 cm^{-1} un épaulement attribué au mode de déformation des ponts Ge-O-Ge . Vers 860 et 998 cm^{-1} apparaissent deux bandes attribuées respectivement aux modes TO et LO (modes longitudinal et transverse optiques) de l'oxygène pontant Ge-O-Ge . L'ajout de GeO_2 entraîne l'augmentation de l'intensité des bandes de TeO_2 dans la région $700-790 \text{ cm}^{-1}$ ce qui suggère la transformation de TeO_4 en TeO_3 . Vu que la masse atomique de l'atome de Ge est presque la moitié de celle de l'atome de Te , la substitution de GeO_2 par TeO_2 provoque un déplacement de tout le spectre vers les plus hautes fréquences. Le rapport (I_C+I_D/I_A+I_B) est proportionnel à la fraction molaire de TeO_3 par rapport au TeO_4 ($\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$). Le rapport $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ augmente lorsque le rapport Ge/Te augmente. GeO_2 est connu pour être un formateur de réseau vitreux, mais il semble dans le cas de $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ qu'il joue le rôle d'un modificateur par destruction des ponts Te-O-Te engendrant la transformation des entités TeO_4 en unités TeO_3 . Cependant, cette transformation reste toujours moins importante que celle produite par l'ajout d'un oxyde alcalin par exemple.

V. Rappels bibliographiques sur les études des propriétés élastiques des verres

Récemment, plusieurs travaux se sont intéressés aux études des propriétés élastiques des verres. Toutefois, il est compliqué de généraliser une loi ou approche qui s'applique pour tous les types de verres (métalliques, chalcogénures, oxydes...). Ceci est totalement naturel puisque le comportement élastique et mécanique est, dans une grande partie, contrôlé par la nature de l'anion, le nombre de coordination et la structure [MAL 98]. Pour les verres d'oxydes, les premières études ont été faites sur la silice, il a été montré que le comportement des verres de tellurite est différent de celui de silice. Mallawany *et al.* [MAL 98] ont attribué cette différence à la nature des anions et à l'état de coordinence de ces deux formateurs de verre (SiO_2 et TeO_2). En outre, les forces de liaisons et la connectivité du réseau jouent un rôle déterminant dans l'évolution des constantes élastiques des verres. A notre connaissance, aucune étude des propriétés élastiques des verres appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ n'a été reportée dans la littérature. Dans cette partie, nous nous limiterons à rappeler les principaux résultats obtenus par des études élastiques sur les systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Les résultats que nous allons présenter dans cette partie sont basés sur la méthode d'échographie ultrasonore, cette technique est fondée sur la propagation d'une onde ultrasonore dans le milieu étudié. Le premier paramètre expérimental à mesurer est la vitesse de l'onde ultrasonore qui traverse l'échantillon et par des calculs, il est possible de remonter aux valeurs de module d'Young E , module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν .

Il n'existe aucun modèle pertinent pouvant lier la structure et les propriétés d'élasticité des verres. Dans la littérature, il y a différents termes et lexiques, même pour un même paramètre, nous avons rencontré différentes notations. Avant de présenter des résultats des études élastiques faites sur les verres tellurites, il est indispensable de définir des notions de base peu particulières et utilisées uniquement dans ce domaine de recherche.

Une onde longitudinale est une onde dont la direction de déformation est identique à celle de propagation. Une onde transversale, ou onde de cisaillement, est une onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation

Le module d'Young est une constante résultante du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Les matériaux de module

faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous charge. Ce module est d'autant plus élevé que la déformation subite est minime. Généralement, le module d'Young dépend des forces des liaisons interatomiques (U_{M-O} dans le cas des oxydes où M est le cation et O l'oxygène) et de la compacité du réseau (car la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est plus grande dans les matériaux les plus compacts). La dépendance du module d'Young aux énergies interatomiques (anion-cation) dans les oxydes a été introduite par Makishima et Mackenzie [MAK 73, MAK 75].

En ce qui concerne la compacité des verres d'oxydes, il existe une grandeur, qui est communément utilisée dans l'interprétation des propriétés élastiques des verres d'oxydes, ce paramètre est la densité d'empilement atomique notée C_g et définie par le rapport entre le volume minimal théorique occupé par les atomes et le volume effectif correspondant. Plus ce paramètre est faible plus les atomes sont considérés plus proches les uns des autres c'est-à-dire plus la structure est considérée compacte.

Le coefficient de Poisson est un paramètre important dans l'étude de la réticulation du réseau du verre, ce paramètre est défini par le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale suivant la direction de la contrainte élastique, c'est-à-dire l'aptitude d'un matériau à la compression ou au changement du volume. Plus la valeur de ce coefficient est faible, plus le matériau est incompressible et donc plus le réseau considéré est de dimensionnalité plus forte.

Le module d'élasticité isostatique (bulk modulus en anglais) est une propriété du matériau caractérisant la compressibilité d'un solide ou fluide ou l'aptitude de la compression du volume unitaire d'un solide ou fluide lors du changement de la pression de travail appliquée uniformément sur toutes ses faces.

De plus, d'autres paramètres corrélés au degré de polymérisation du verre et aux liaisons au sein de la matrice vitreuse peuvent être utiles et sont très utilisés dans l'interprétation des comportements élastiques dans la littérature et permettent de fournir des informations sur la rigidité du matériau. La connectivité des liaisons fractales d' 'fractal bond connectivity' (= $4G/B$, avec G et B représentent le module de cisaillement et le module d'élasticité isostatique respectivement). Ce paramètre est directement relié à la dimensionnalité du réseau. En effet, d'après Bogue et Sladek [BOG 90], $d = 3$ pour les réseaux tridimensionnels, $d = 2$ pour les structures bidimensionnels et $d = 1$ pour les milieux unidimensionnels.

V-1. Les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$

La première étude sur l'évolution des modules élastiques des verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ en fonction de la composition a été établie par Mallawany *et al.* [MAL 93] en 1993. Les modules élastiques ont été déterminés par échographie ultrasonore.

Les valeurs de vitesses longitudinales V_L ainsi que le module longitudinal L sont reportées dans le tableau I-6. En variant la composition en ZnO de 10 à 40 mol %, la vitesse longitudinale augmente de 3468 à 3775 m.s^{-1} . L'ajout de ZnO provoque une augmentation du module d'Young, ceci étant accompagné d'une augmentation de la rigidité.

Tableau I- 6. Vitesse longitudinale V_L et module d'Young E des verres de TeO_2 pur et du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [MAL 93].

verres	V_L (m.s^{-1})	E (GPa)
TeO_2 pur [LAM 84]	3403	59,1
90TeO_2-10ZnO	3468	65,7
75TeO_2-25ZnO	3775	77,9
60TeO_2-40ZnO	3819	80,2
[MAL 93]		

Récemment, en 2008, Rosmawti *et al.* [ROS 08] ont publié des études par échographie ultrasonore sur l'évolution des constantes élastiques de verres du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ en fonction de la teneur en ZnO . Ils ont calculé aussi des paramètres reliés à la rigidité des verres tels que le nombre des liaisons par unité de volume (n_b), et la connectivité des liaisons fractales (d). Les valeurs des vitesses, des modules élastiques, de n_b et de d sont rassemblées dans le tableau I-7. Contrairement aux résultats de Mallawany *et al.* [MAL 93], les modules élastiques diminuent en fonction de l'ajout de ZnO dans le verre du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{ZnO}$. Cependant, le module d'élasticité isostatique B augmente lorsque la concentration en ZnO augmente de 10 à 40 mol %. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de liaisons par unité de volume n_b , et de la constante de force d'étirement F , (n_b varie de 9,19 à 14,17 $10^{28}.\text{m}^{-3}$ et F augmente de 216,43 à 217,15 N.m^{-1}). La diminution de la connectivité des liaisons fractales d de 2,97 à 2,47 a permis de mettre en évidence une diminution de la dimensionnalité du réseau en fonction de l'ajout de ZnO .

Tableau I- 7. Valeurs expérimentales des modules élastiques (G , E , L et B), du coefficient de Poisson ν et de la connectivité des liaisons fractales d pour les verres du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [ROS 08].

Composition $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [ROS 08]	G (GPa)	E (GPa)	L (GPa)	B (GPa)	ν	d
90-10	21,05	50,52	56,33	28,31	0,202	2,97
85-15	20,90	50,18	55,80	27,92	0,200	2,99
80-20	20,44	49,50	55,79	2854	0,210	2,86
75-25	20,36	49,46	5605	28,89	0,214	2,82
70-30	19,39	47,91	56,06	30,20	0,350	2,57
65-35	19,46	48,00	55,94	29,98	0,233	2,60
60-40	18,93	47,10	55,90	30,66	0,244	2,47

Par ailleurs, l'étude des paramètres élastique des verres $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{ZnO}$ (x varie de 0 à 15 mol %) [MOH 10] a permis de montrer un double rôle de ZnO dans les verres tellurites. Les valeurs de E , G , B et ν sont rassemblées dans le tableau I-8. Pour $x < 5$ mol %, le module d'Young E et le module de cisaillement G , le module d'élasticité isostatique B montrent une diminution qui a été expliquée par la destruction du réseau tellurite par la rupture des chaînes formées par des ponts Te-O-Te suite à l'introduction de ZnO. Au-delà de 5mol %, ces paramètres augmentent et ceci a été attribué à la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn , et par conséquent, la re-réticulation du réseau vitreux qui est corroborée par la diminution du coefficient du Poisson pour les concentrations en ZnO supérieures à 5 mol%.

Un comportement tout à fait semblable a été observé dans le cas des verres du système $80\text{TeO}_2\text{-(}20\text{-}x\text{)ZnO-}x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (x varie de 0 à 15 mol %) où une forte augmentation des vitesses ultrasonores et des modules élastiques pour $x > 5$ mol % provoquée par l'augmentation des atomes d'oxygène non pontants est observée [LAI 13], ce qui permet de conclure que ZnO peut efficacement agir comme un formateur du réseau dans les tellurites.

Tableau I- 8. Valeurs expérimentales des modules élastiques (E , G et B) et du coefficient de Poisson ν des verres $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{ZnO}$ [MOH 10].

x	E (GPa) ± 3.0	G (GPa) $\pm 0,26$	B (GPa) ± 0.8	ν ± 0.01
-----	------------------------	-------------------------	------------------------	---------------------

0	61,8	24,58	42,5	0,26
5	58,6	23,5	38,5	0,25
10	59,5	24,01	38,1	0,24
15	61,5	25,13	37,1	0,22

V-2. Les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

Dans la littérature, il y a peu de travaux reportant les propriétés élastiques des verres appartenant au système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, ceci est probablement dû au fait que la synthèse des verres massifs dans ce système binaire est difficile sans ajouter un troisième oxyde. Cependant des études sur des compositions proches de celles du binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ ont été menées citons par exemple celle sur les verres du système $(95-x)\text{TeO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0, 5, 10, 20$ mol %) [SAP 14]. Une étude des propriétés élastiques par échographie ultrasonore en fonction de l'ajout de TiO_2 a permis de montrer l'augmentation des modules élastiques, ce qui suggère que la substitution de TiO_2 à TeO_2 contribue fortement à l'amélioration de la rigidité du verre. Ceci a été aussi corrélé à l'augmentation de la température de transition vitreuse et de la stabilité thermique des verres en fonction de TiO_2 . Cette étude confirme l'idée de base proposée précédemment [SAB 97, UDO 06] où il a été considéré que la substitution de TiO_2 à TeO_2 est un facteur menant à un remplacement des ponts Te-O-Te par les ponts Te-O-Ti plus rigides. De plus la diminution du coefficient de Poisson de 0,33 à 0,19 d'une part, et l'augmentation de la connectivité des liaisons fractales d de 1,49 à 1,67 d'autre part, en fonction de l'ajout de TiO_2 suggère que la dimensionnalité ou la réticulation du réseau vitreux est améliorée pour les fortes teneurs en TiO_2 d'une part, et confirme le rôle stabilisateur de TiO_2 de l'autre part. Le tableau I-9 récapitule les principaux paramètres élastiques relatifs aux verres $(95-x)\text{TeO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 2$ à 15 mol %).

Tableau I- 9. Valeurs de la stabilité thermique ΔT , module de cisaillement G , module d'Young E , module d'élasticité isostatique B , coefficient de Poisson ν et de la connectivité des liaisons fractales d des verres $(95-x)\text{TeO}_2$ - $5\text{La}_2\text{O}_3$ - $x\text{TiO}_2$ ($x = 0$ à 20 mol %) [SAP 14].

x (% mol)	ΔT (T_0 - T_g) (°C)	G (GPa)	E (GPa)	B (GPa)	ν	d
0	37	13,6	36,2	36,4	0,33	1,49
5	39	14,9	36,6	39,5	0,32	1,50
10	112	19,2	37,6	49,3	0,28	1,55
15	118	21,4	38,5	54,1	0,27	1,58
20	127	32,4	41,8	77,3	0,19	1,67

D'autres études ont été effectuées sur des verres de systèmes ternaires et ont permis de considérer le rôle de TiO_2 sur les propriétés élastiques des verres tellurites, par exemple l'étude sur les verres 50TeO_2 -(50-x) V_2O_5 -x TiO_2 ($x = 2$ à 15 % mol) [MAL 06] où Mallawany *et al.* ont étudié l'effet du troisième composant (TiO_2) sur l'évolution des modules élastiques des verres 50TeO_2 - $50\text{V}_2\text{O}_5$. La substitution de TiO_2 à V_2O_5 s'est faite au profit des propriétés élastiques.

VI. Rappels bibliographiques sur les études des propriétés optiques des verres tellurites

En 1988, Hall et al [HAL 89] ont découvert que les verres d'oxydes peuvent posséder des caractéristiques optiques non linéaires très élevées et pratiquement comparables avec celles des verres de chalcogénures qui étaient considérés à l'époque comme les meilleurs matériaux pour l'optique non linéaire. Dès lors, de nombreuses études des propriétés optiques non linéaires des verres d'oxydes ont été effectuées. Il a été ainsi démontré que les verres à base d'oxyde de tellure possèdent des susceptibilités non linéaires importantes [BOI 97, KIM 93, BER 94, CAN 98, KIM 99, FAR 96, LIN 04, KIM 95].

Les valeurs expérimentales de $\chi^{(3)}$ pour SiO_2 et de TeO_2 sont $0,28 \cdot 10^{-13}$ et $14,1 \cdot 10^{-13}$ esu respectivement [KIM 93, ADA 87]. Ainsi, la comparaison des données expérimentales des verres à base de TeO_2 avec celles de verres à base de SiO_2 ne laisse aucun doute quant au formateur de verre possédant les propriétés optiques non linéaires les plus importantes.

Il est important de noter que l'indice de réfraction linéaire n de TeO_2 , égal à 2,11 [KIM 93] est nettement plus élevé que celui du verre de SiO_2 égal à 1,44. Les coefficients optiques non linéaires des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2$ +x M_iO_j diminuent lorsque la quantité de

modificateur augmente. Cependant ces propriétés augmentent avec l'ajout de TiO_2 où le cation Ti^{4+} est l'ion le plus prometteur pour permettre d'augmenter l'indice de réfraction non linéaire parmi tous les cations métalliques de transition en raison de l'effet de son orbitale d [WEN 99].

En 1994, Kim *et al.* ont calculé les valeurs des indices de réfractions linéaire n_0 et non linéaire (notamment, la valeur de $\chi^{(3)}$ des verres $(100-x) \text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ (avec $x = 5, 10$ et 15 % mol), les valeurs sont reportées dans le tableau I-10. L'ajout de TiO_2 fait augmenter les valeurs de n_0 et de $\chi^{(3)}$. Plus tard, Weng *et al.* ont préparé des films minces de composition $90\text{TeO}_2-10\text{TiO}_2$ par la méthode sol-gel. Les auteurs ont démontré que cette composition possédait des propriétés optiques non linéaires très élevées [WEN 99].

En ce qui concerne le système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, plusieurs études ont été faites sur ces verres. Les valeurs de l'indice de réfraction et de l'énergie du gap optique E_g pour les différentes références ne sont pas en bon accord notamment pour l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la concentration en ZnO . L'indice de réfraction linéaire n_0 ainsi que la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}$ diminuent en fonction de l'ajout de ZnO (tableau I-10). Par contre, l'énergie du gap optique E_g croît linéairement en fonction de ZnO pour la plupart. Alors que les travaux de Sidek *et al.* ont abouti à une observation différente (tableau I-10).

A notre connaissance, seule une étude porte sur l'étude des propriétés optiques linéaire et non linéaire des verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$. Seulement les valeurs de E_g pour deux compositions $90 \text{ Te}-10 \text{ GeO}_2$ et $80 \text{ TeO}_2-20 \text{ GeO}_2$ ont été mesurées et sont présentées dans le tableau I-10. Quelques données ont été trouvées pour les verres $(80-x)\text{TeO}_2-x\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{NB}_2\text{O}_5$ avec $x = 10$ et 20 % mol. D'après ces résultats, nous constatons que l'indice de réfraction n diminue et E_g augmente en fonction de GeO_2 .

D'après les valeurs des indices de réfraction linéaire, énergie de gap optique E_g et la susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3, il est à noter que le dioxyde de titane se manifeste comme le candidat le plus important dans le maintien des bonnes propriétés optiques des verres tellurites et qui peut même les améliorer grâce à son aptitude à former des ponts Te-O-Ti plus rigides que les ponts Te-O-Te existants initialement dans le réseau tellurite. En ce qui concerne le monoxyde de zinc, d'après la littérature il est difficile à interpréter son effet sur les propriétés optiques des verres tellurites vu la contradiction trouvée dans l'évolution des propriétés optiques en fonction de l'ajout de cet oxyde dans les verres tellurites.

Tableau I- 10. Valeurs de l'indice de réfraction, énergie de gap optique, de susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et de la masse volumique de quelques verres appartenant aux systèmes vitreux selon différents auteurs.

Système, références et compositions	n_0	E_g (eV)	$\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)	d (g.cm^{-3})
TeO₂ pur [KIM 93]	2,11	-	14,1	
TeO₂-TiO₂ [KIM 94]		-		
95-5	2,19		14,2	5,55
90-10	2,214		15,8	5,50
85-15	2,227		16,6	5,46
TeO₂-ZnO [BUR 92]	(à 643,8 nm)			(±0,01)
17,4-82,6	2,10		-	5,54
19,9-80,1	2,09	-	-	5,53
24,6-75,4	2,08	-	-	5,51
29,6-70,4	2,05	-	-	5,49
33,2-66,8	2,04	-	-	5,48
36,4-63,6	2,02	-	-	5,46
TeO₂-ZnO [BER 94]			(en m^2/W)	
75-25	2,13	3,44	15,3	-
70-30	2,11	3,46	14,7	-
TeO₂-ZnO [OZA 94]				
80-20	-	2,06	-	-
70-30	-	2,12	-	-
60-40	-	2,28	-	-
TeO₂-ZnO [MAZ 83]				
90-10	2,13			5,55
80-20	2,08			5,53
70-30	2,03			5,46
60-40	1,98			4,45
55-45	1,95			5,40
TeO₂-ZnO [SID 09]				
90-10	1,96	2,61	-	-
85-15	1,97	2,56	-	-
80-20	1,98	2,51	-	-
75-25	1,99	2,49	-	-
70-30	2,00	2,20	-	-

65-35	2,07	2,18	-	-
60-40	2,10	1,88	-	-
TeO₂-ZnO [THO 13]				
95-5	2,06	-	-	-
90-10	2,09	-	-	-
80-20	2,04	-	-	-
70-30	2,01	-	-	-
65-35	2,02	-	-	-
60-40	1,99	-	-	-
TeO₂-GeO₂ [KAL 04]				
90-10	-	1,85	-	-
80-20	-	1,92	-	-
90TeO₂-5GeO₂-5Bi₂O₃	(1064 nm)	-	-	-
[SHI 09]	2,13	-	-	-
70TeO₂-10GeO₂-10K₂O-	(à 633 nm)			
10NB₂O₅	2,06	2,96	-	-
60TeO₂-20GeO₂-10K₂O-	2,03	3,02	-	-
10NB₂O₅				
[MON 11]				

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu bibliographique sur les différents systèmes vitreux binaires TeO₂-TiO₂, TeO₂-ZnO et TeO₂-GeO₂. Pour le système binaire TeO₂-ZnO, le domaine vitreux est vaste et les verres sont stables thermiquement. Par contre, les verres du système binaire TeO₂-TiO₂ présente d'excellentes propriétés optiques linéaires et non linéaires mais le domaine vitreux est très étroit et les verres ne sont pas très stables.

L'ajout de monoxyde de zinc aux verres tellurites semble être très avantageux dans l'amélioration de la rigidité des verres, ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer le monoxyde de zinc dans ces verres. De même le dioxyde de titane joue un rôle important dans l'augmentation des paramètres élastiques du verre tellurite, et ce par la formation des ponts rigides.

Dans ce travail de thèse, nous synthétiserons des verres contenant à la fois l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane en espérant élaborer de nouveaux verres ayant les propriétés pré-

mentionnées. Dans un deuxième volet, pour trouver une composition optimale, TiO_2 est comparé à GeO_2 , ce dernier permettra d'avoir des verres transparents dans l'infrarouge.

Références bibliographiques chapitre I

- [ADA 87] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, *Journal of the Optical Society of America* 1987, B 4 (6): pp. 875-881.
- [AND 84] L. Andersen, O. Lindqvist J. Moret. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* 1984. C40 (4): pp.586-589.
- [ARN 76] Y. Arnaud, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif J. Guidot, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1976. B32 (5): pp. 1417-1420.
- [AYR 72] B. Ayrault, E. A. Decamps, F. Abba, Y. Marqueton, M. Durand, *Solid State Communication* 1972 11(5): pp.639-643.
- [BAR 79] J.C. Bart N. Giordano, *Gazzetta Chimica Italiana* 1979. 109(1-2): pp. 73-92
- [BAY 62] G. Bayer, 1962, (Owens-Illinois Glass Co.). Us. p. 2.
- [BEY 67] H. Beyer, *Zeitschrift für Kristallographie*, 1967, 124, pp. 228-237.
- [BER 94] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, *Materials Research Bulletin* 1994, 29, pp. 933-941.
- [BLA 99] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, *Journal of Materials Science* 1999 34(17): pp. 4285-4292.
- [BLA 00a] S. Blanchandin, Thèse de l'Université de Limoges 2000.
- [BLA 00b] S. Blanchandin, J.C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, B. Frit, *Solid State Sciences* 2000.(2): pp.223-228.
- [BOI 97] S.L. Boiteux, P. Segonds, L.Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, E. Fargin, G.L. Flem, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81, pp. 1481-1487.
- [BOG 90] R. Bogue, R.J. Sladek. *Physical Review* 1990, 42: pp. 5280-5288.
- [BUR 92] H. Bürger, K. Kneipp, H.Hobert, V.Kozhukharov, S.Neov, W.Vogel, *Journal of Non-Crystalline solids* 1992 (151): pp. 134-142.
- [BRO 85] I.D. Brown, D. Altermatt. *Acta Crystallographica*, 1985, B 41(4): pp. 244-247.
- [CAN 98] L. Canioni, M.-O. Martin, B. Bousquet, L. Sarger, *Optics Communications* 1998, 151, pp. 241-246.
- [CHA 00] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2000 (61): pp.1499-1507.
- [CHA 01] J.C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, M. Colas-Dutreilh, A. Oufkir, *New Crystal Structures* 2001. 216 (2) : pp.185-186.
- [COL 01] M. Dutreilh-Colas, Thèse de l'Université de Limoges, 2001.

- [CUE 95] R.F. CuevasL, C. Barbosa, A.M. de Paula, Y. Liu, V.C.S. Reynoso, O.L. Alves, N.Aranha, C.L. Cesar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995. 191(1, 2): pp. 107- 114.
- [DIM 76] Y. Dimitriev, E. Kaschieva, E. Gurov, *Materials Research Bulletin* 1976 (11): pp. 1397-1403.
- [DUR 06] O. Durand, Thèse de l'Université de Limoges, Limoges-France, 2006
- [DUV 97] C. Duverger, M. Bouazaoui, S. Turrell, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997, (220): pp. 169- 177.
- [ELE 93] Y. Elerman, *Turkish Journal of Physics* 17 (7) (1993) pp.465-473.
- [FAR 96] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1996, 203, pp.96-101.
- [FEG 99] C. R. Feger, G.L. Schimek , J.W. Kolis, *Journal of Solid State Chemistry* 1999. 143(2): pp. 246-253.
- [FOL 75] F. Folger, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 1975. 411 (2): pp.103-110.
- [FRI 80] B. Frit,D. Mercurio, *Rev. Chim. Min.* 1980, 17: p.192-201.
- [FRI 99] B. Frit, D. Mercurio, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures* 1999. 214(4): pp. 439-440.
- [GON 11] L. F. S. Gonçalo Monteiro, Luís F. Santos, J.C.G. Pereira, Rui M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, 357(14): pp. 2695-2701.
- [GUL 14] Anastasia Gulenko, Thèse de l'université de Limoges, Limoges France, 2014
- [HAL 89] D.W. Hall, M.A. Newhouse, N.F. Borrelli, W.H. Dumbaugh, D.L. Weidman, *Applied Physics Letters* 1989, 54, pp. 1293-1295.
- [HAM 10] D. Hamani, Thèse de l'Université de Limoges, Limoges-France, 2010.
- [HAN 66] K. Hanke, *Naturwissenschaften* 1966. 53(11): p. 273.
- [HAN 67] K. Hanke, *Naturwissenschaften* 1967. 54(8): p. 199.
- [HAN 73] K. Hanke, V. Kupcik, and O. Lindqvist, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1973. B29 (5): pp.963-970.
- [HEN 91] G. S. Henderson M. E. Fleet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1991. 134 (3): p. 259-269.
- [IMA 62] M. Imaoka, *Advances in Glass Technology*, Plenum Press, New York 1962, pp. 149-164.
- [JEA 98] B. Jeansannetas, Thèse de l'Université de Limoges 1998, Limoges France.
- [JEN 09] N. Jennene Boukharrata, P.Thomas, J-P. Laval, *Acta Crystallographica* (2009). (C65): pp. i23–i26.
- [JOH 78] G.B. Johansson,O. Lindqvist, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallographic. Crystal Chemistry* 1978. B34 (10): pp. 2959-2962.

- [JOH 02] Johnston, M.G. and W.T.A. Harrison, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2002. E58 (7): pp. i59-i61.
- [KAL 04] V. Kalem, G. Özen F. Altın, M. L. Öveçoğlu M. R Ozalp, *Key Engineering Materials* 264-268 (2004) pp.1919-1922.
- [KAL 11] A. G. Kalampounias, N. K. Nasikas, G. N. Papatheodorou, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2011, 72 (9): pp. 1052-1056.
- [KIN 79] K.J. Kingman R.J. Hemley, *American Mineralogist* 1994.79 (3-4): pp. 269-273.
- [KIM 93] S.-H. Kim, T. Toko, S. Sakka, *Journal of the American Ceramic Society* 1993, 76, pp. 2486-2492.
- [KIM 94] S.H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.* 1994, 72: pp. 178-186.
- [KIM 95] S.-H. Kim T. Yoko, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78 (4): pp. 1061-1065.
- [KIM 99] S.H. Kim, *Journal of Materials Research*, 1999, 14, pp.1074-1082.
- [KOC 97] M. Kocak, C. Platte M. Troemel, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 1979. (453): pp. 93-97.
- [KOH 76] K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, S. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, 1976. 18(1): pp. 27-37.
- [KON 87] I. P. Kondratyuk, L.A. Muradyan, Y.V. Pisarevskii, and V.I. Simonov, *Kristallografiya* 1987, 32(3): pp.609-617.
- [KOZ 78] V. Kozhukharov, M. Marinov and G. Grigorova, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1978 (28): pp. 429-430.
- [KOZ 86] V. Kozhukharov, H. Bürger, S. Neov, B. Sidzhimov, *Polyhedron* 1986, 5(3): pp. 771-777.
- [KRA 71] M. Krauzman, J.P. Mathieu. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série B* 1971. 273 (9): pp. 342-344.
- [LAI 13] S. Laila, S.N. Supardan, A.K. Yahya, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013, (376): pp. 14–22.
- [LAM 84] E. Lambson, G. Saunders, B. Bridge, R. El-Mallawany, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984, (69): pp. 117-133.
- [LAS 04] C. Lasbrugnas, *Thèse de l'Université de Limoges*, 2004.
- [LIN 72] O. Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica* 1972 (1947-1973), 26(4): pp. 1423-1430.
- [LIN 04] J. Lin, W. Huang, Z. Sun, C.S. Ray, D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 336 (3): pp. 189-194.

- [LOO 86] B.O. Loopstra, K. Goubitz Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1986. C42 (5): pp.520-523.
- [MAK 73] A. Makishima, J.D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 1973, 12: p. 35-45.
- [MAK 75] A. Makishima J. D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 1975, 17: p. 147-157.
- [MAL 93] R. El-Mallawany, Journal of Applied Physics 1993 (IO) (73): pp. 4878-4880.
- [MAL 98] R. El-Mallawany, Materials Chemistry and Physics 1998 (53): pp. 93-120
- [MAL 06] R. El-Mallawany, N. El-Khoshkhany, H. Afifi, Materials Chemistry and Physics 2006, 95 pp. 321–327.
- [MAR 72] M. Marinov V. Kozhukharov, Phase equilibrium in the zinc oxide-tellurium dioxide system. Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk 1972. 25(3): pp. 329-331.
- [MAS 80] R. Masse, J.C. Guitel I. Tordjman, Materials Research Bulletin, 1980. 15 (4): pp.431-436.
- [MAT 05] M. Mattarelli, A. Chiappini, M. Montagna, A. Martucci, A. Ribaud, M. Guglielmi, M. Ferrari, A. Chiasera, Journal of Non-Crystalline Solids 2005, (351): pp. 1759-1763.
- [MAZ 83] O. Mazurin, M. Streletsina, T. Shvaiko-Shvaikovskaya (Eds.), Handbook of Glass Data, Physical Science Data 15, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [MEU 70] G. Meunier, J. Galy, P. Hagenmuller, Série C: Sciences Chimiques 1970. 270(24): pp. 1987-1990.
- [MEU 71] G. Meunier, J. Galy, Acta Crystallographica 1971(B27): pp.602-608.
- [MIR 99] A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.-C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids 1999, 60, pp. 501-513.
- [MOH 10] N.B. Mohamed , A.K. Yahya , M.S.M. Deni , S.N. Mohamed , M.K. Halimah, H.A.A. Sidek Journal of Non-Crystalline Solids 2010, 356: pp. 1626–1630.
- [MON 11] L. F. S. Gonçalo Monteiro, Luís F. Santos, J.C.G. Pereira, Rui M. Almeida, Journal of Non-Cryst. Solids 2011, (357): p. 2695-2701.
- [NAW 06] J. NAWASH, A study on the crystal growth of select ii-vi oxides by Czochralski and Bridgman techniques. 2006.
- [NOG 03] Olivier Noguera, Thèse de l'Université de Limoges, Limoges 2003.
- [OZA 94] M. R. Özalp, G. Özen, F. Altın, V. Kalem and M. L. Öveçoğlu. Key Engineering Materials 2004, 264-268, pp. 1907-1910.
- [PER 97] P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta, Journal of Non-Crystalline. Solids, 1997, 210 .pp 23-31.
- [PLA 81] Platte, C. and M. Troemel, Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 1981. B37 (6): pp.1276-1278.

- [ROS 08] S. Rosawati, H.A.A.Sidek, A.T.Zainal H.Mohd Zobir, Journal of Applied Sciences 2008, 8 (10): pp. 1956-1961.
- [SAB 97] J.C Sabadel, Thèse de l'Université de Montpellier II, 1997 Montpellier, France.
- [SAP 14] I.N. Sopian, M.I.M.Yusof, A.K.Yahya, Chalcogenide letters 2014, 11(10): pp. 471–484.
- [SEK 94] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, Journal of Non-Crystalline Solids 1994. 168(1-2): pp. 106-114.
- [SID 09] H. A. A. Sidek, S. Rosmawati, Z. A. Talib, M. K. Halimah, W. M. Daud, American Journal of Applied Sciences 2009, 6 (8): pp. 1489-1494.
- [SHI 09] B. L. Shivachev, T. Petrov, H. Yoneda, R. Titorenkova, B. Mihailova, Scripta Materialia 2009, 61 (5): pp. 493-496.
- [SOU 07] M.Soulis, Thèse de l'Université de Limoges 2007, Limoges France.
- [SOU 08] M. Soulis, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Me'jean, O. Masson, P. Thomas, M. Udovic, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 143–149.
- [SOU 10] M. Soulis, J.R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, Materials Research Bulletin 2010. (45): pp. 551–557.
- [SMI 95] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, P. Quintard, Journal of Molecular Structure 1995, 348, pp. 159-162.
- [STA 10] E. Stavrou, C. Tsiantos, R. D. Tsopouridou, S. Kriptou, A. G. Kontos, C. Raptis, B. Capoen, Bouazaoui, S Turrell, S Khatir, Journal of Physics: Condensed Matter 2010, 22(19):pp.1-10.
- [STA 12] W. Stambouli, H. Elhouichet, M. Ferid, Journal of Molecular Structure 2012, 1028, pp. 39-43.
- [STE 49] B. Stehlik L. Balak, Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1949 14: pp.595-607.
- [THO 88] P. A. Thomas, Journal of Physics C: Solid State Physics 1988. 21(25): pp. 4611-4627.
- [THO 13] J. G. Thorbahn, J. W. Zwanziger, Journal of Non-Crystalline Solids 2013, 381 pp. 48-53.
- [THU 74] H.J. Thuemmel R. Hoppe, Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie 1974. 29(1-2) pp.28-31.
- [TRO 72] Troemel, M. and D. Schmid, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 1972. 387 (2): pp. 230-240.
- [TRO 70] M. Troemel, H. Ziethen-Reichnach, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 1970. 378(3): pp. 238-244.
- [UDO 06] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Durand, M. Soulis, O. Masson, T. Merle-Mejean, J.C. Champarnaud-Mesjard, Journal of Solid State Chemistry 2006 (179): pp. 3252-3259.

- [UPE 10] G. Upender, C.P. Vardhania, S. Suresha, A.M. Awasthib, V. Chandra Moulia, Materials Chemistry and Physics 2010, (121):pp. 335-341.
- [VIL 07] M.A. Villegas, J.M. Fern´andez Navarro. Journal of the European Ceramic Society 2007, (27): pp. 2715–2723.
- [VOG 74] W. Vogel, H. Burger, G. Winterstein, C. Ludwig, W. Jaekel, Silikattechnik 1974, (25) pp. 209.
- [WEN 99] L. Weng, S. N. B. Hodgson, J. Ma, J. Of Materials Science Letters 1999, 18 (24):pp. 2037-2039.
- [ZAR 82] J. Zarzycki, « Les verres et l’état vitreux », Ed. Masson 19

Chapitre II:

Méthodes de synthèse et techniques
expérimentales

Dans ce chapitre, les méthodes de synthèses et les techniques expérimentales adaptées à la caractérisation des matériaux vitreux des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ sont présentées.

I. Les produits de départ

I-1. Le dioxyde de tellure : TeO_2

Le dioxyde de tellure utilisé pour l'ensemble des synthèses est préparé par décomposition thermique de l'acide orthotellurique H_6TeO_6 (Merck : 99% de pureté) placé à 550°C pendant 24 heures. Il se produit alors la réaction suivante :



Le dioxyde de tellure obtenu est analysé par diffraction des rayons X dans le but de vérifier la pureté et la variété polymorphique obtenue. La phase de TeO_2 obtenue correspond à la variété polymorphique 'paratellurite', $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X à la figure II-1.

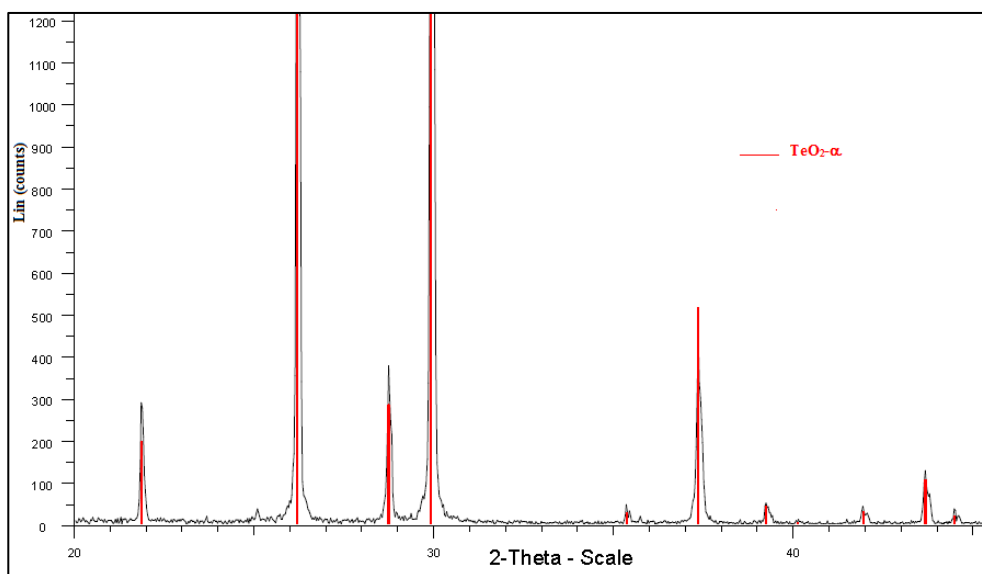


Figure II- 1. Diffractogramme de poudre de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 00-021-1276.

I-2. Le dioxyde de titane : TiO_2

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes allotropiques dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. Le dioxyde de titane utilisé lors des synthèses des échantillons vitreux est un produit commercial Aldrich (99% de pureté) stable à l'air, qui correspond à la variété anatase comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X de la figure II-2.

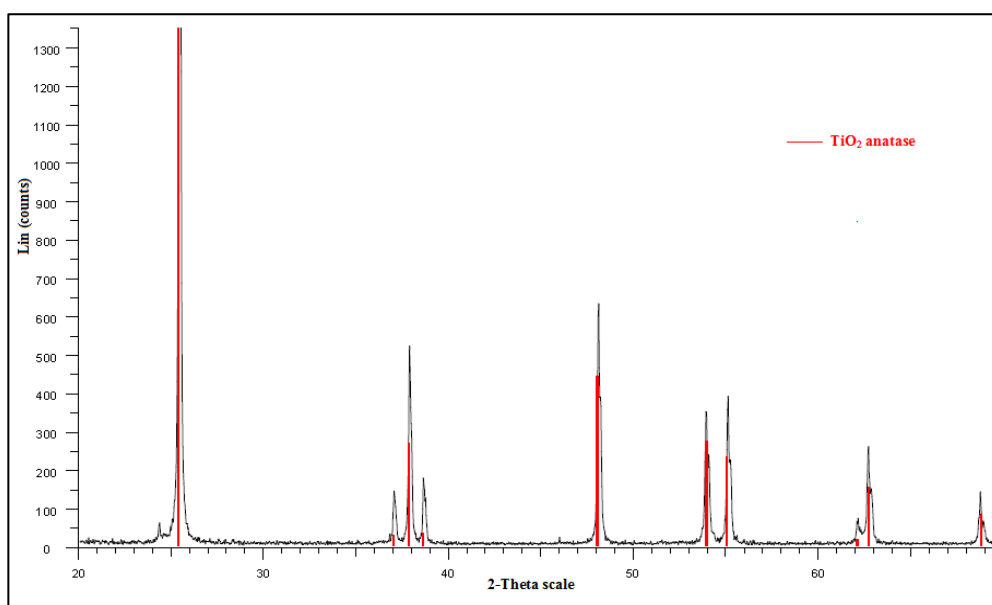


Figure II- 2. Diffractogramme de poudre de TiO_2 (anatase) utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 021-1272.

I-3. Le monoxyde de zinc : ZnO

Le monoxyde de zinc utilisé est un produit commercial Prolabo (99% de pureté), l'étude par diffraction des rayons X révèle que cet oxyde correspond à la variété zincite (figure II-3).

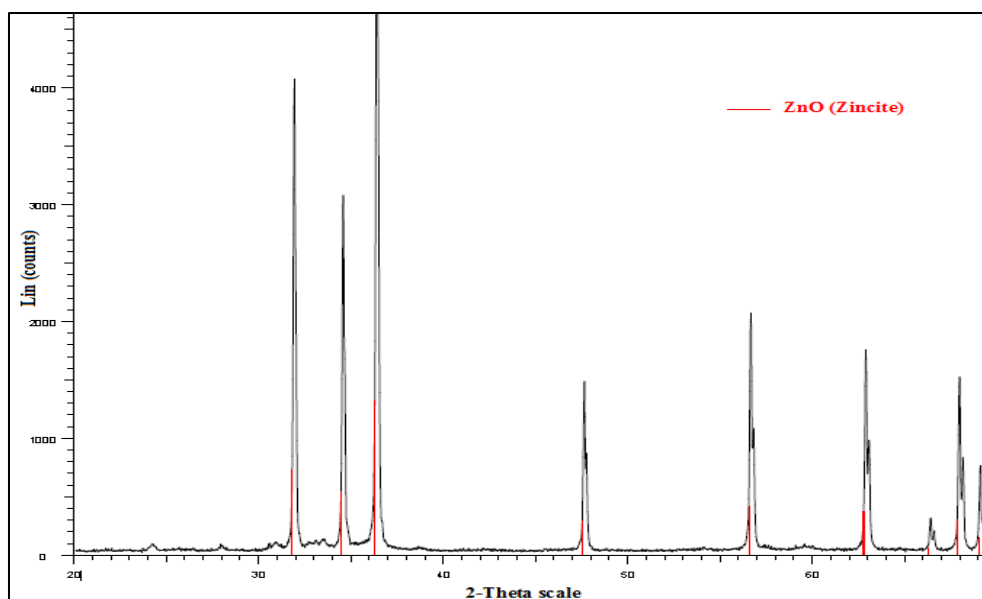


Figure II- 3. *Diffractogramme de poudre de ZnO (zincite) utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD de la variété zincite de ZnO n° 36-1451.*

I-4. Le dioxyde de Germanium : GeO_2

Le dioxyde de Germanium utilisé en poudre est un produit commercial Alfa de pureté 99,99% d'une variété hexagonale. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de GeO_2 utilisée est montré sur la figure II-4.

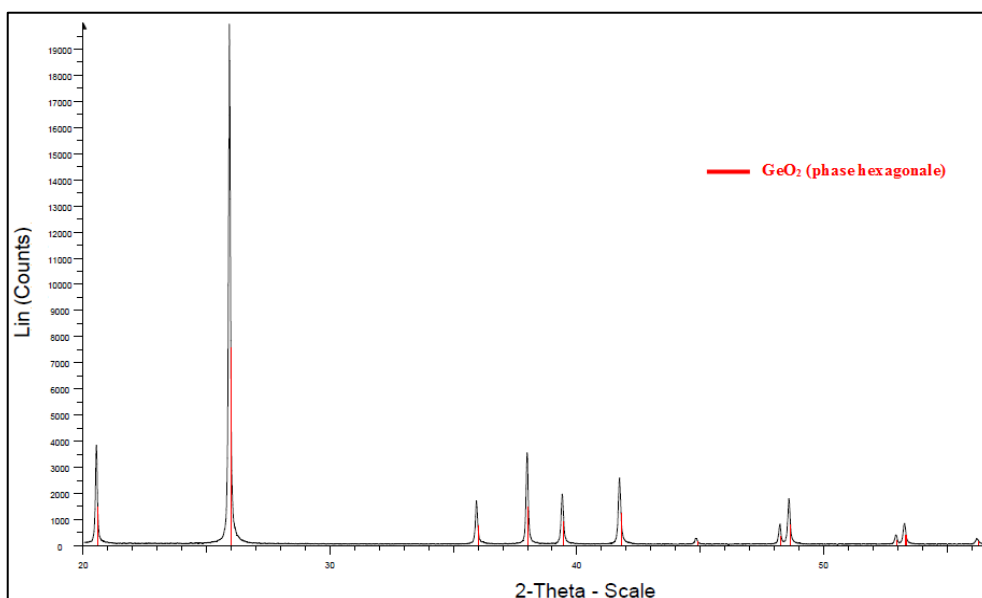


Figure II- 4. *Diffractogramme de poudre de GeO_2 utilisé pour les synthèses comparé à la fiche ICDD n° 36-1463.*

II. Les conditions de synthèse

Plusieurs protocoles de synthèses ont été utilisés pour l'élaboration des échantillons vitreux en fonction des objectifs visés. Ces différents protocoles sont détaillés dans la suite de ce paragraphe.

II-1. Préparations des compositions vitreuses pour la détermination du domaine vitreux au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$

La détermination d'un domaine vitreux au sein d'un système ternaire demande l'élaboration d'un très grand nombre d'échantillons donc nous utilisons pour cela de faibles quantités de réactifs. Les produits de départ TeO_2 , TiO_2 et ZnO sont mélangés en proportions définies dans un mortier en agate puis finement broyé pendant une demi-heure, et enfin placés dans une nacelle en platine et chauffés dans un four à moufle à 850°C . Les échantillons sont maintenus pendant 30 minutes à cette température puis subissent une trempe sévère par immersion du fond de la nacelle dans un mélange eau, glace, éthanol, NaCl ($T = -14^\circ\text{C}$).

II-2. Préparations des compositions vitreuses pour la détermination du domaine vitreux au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Les échantillons vitreux ont été synthétisés dans les mêmes conditions que les précédents systèmes à savoir, broyage des produits de départ TeO_2 , GeO_2 et ZnO et chauffage à 850°C pendant 30 minutes. Néanmoins une agitation à mi-temps de chauffage était nécessaire pour obtenir une meilleure homogénéisation des réactifs. Le mélange subit ensuite une trempe dans un mélange eau, glace, éthanol, NaCl . Pour ces verres, la température de fusion a été gardée volontairement à 850°C dans le but de conserver les mêmes conditions de synthèse pour les deux systèmes ternaires $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ de manière à ce que les échantillons possèdent la même histoire thermique afin qu'une comparaison puisse être faite entre l'ajout d'oxyde de titane et d'oxyde de germanium sur les propriétés des tellurites de zinc.

II-3. Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$

Pour les mesures optiques, l'analyse structurale par spectroscopie vibrationnelle et les mesures élastiques à température ambiante des échantillons massifs étaient nécessaires. Les masses de réactifs mises en jeu utilisées sont alors beaucoup plus importantes, ce qui par voie de conséquence réduit le domaine vitreux. Les produits de départ TeO_2 , TiO_2 et ZnO sont mélangés en proportions définies pour une masse totale égale à 2g, puis finement broyés dans un mortier en agate et placés dans des creusets en platine puis chauffés à 850°C , pendant 5 heures de manière à améliorer l'homogénéité du mélange. Les pastilles vitreuses sont obtenues par trempe en coulant le liquide dans un anneau en laiton de diamètre 0,9 mm, placé sur une plaque préchauffée à 150°C . Un recuit à une température de 30°C inférieure à la température de transition vitreuse (préalablement déterminée par analyse thermique différentielle) effectué systématiquement pendant 12 heures avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, suivi d'un refroidissement à la même vitesse jusqu'à la température ambiante, était nécessaire afin d'améliorer la tenue mécanique des verres et éliminer les contraintes résultantes de la trempe.

Deux séries de pastilles suivant la ligne 5% TiO_2 et 10% TiO_2 pour différentes compositions en ZnO ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et $35 \text{ mol } \%$ et $y' = 5, 10, 15$, et $20 \text{ mol } \%$) ont été obtenues. Ces deux séries seront notées dans la suite du manuscrit TT5Zy et TT10Zy' respectivement.

II-4. Préparations des pastilles vitreuses au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Les produits de départ TeO_2 , GeO_2 et ZnO sont mélangés et subissent les mêmes traitements thermiques précédemment décrits et aux mêmes conditions, avec des agitations toutes les 30 minutes pour bien homogénéiser le mélange. Comme pour le système ternaire TTZ , quelques pastilles suivant la ligne 5 % GeO_2 et 10 % GeO_2 pour différentes compositions en ZnO ont été synthétisées et les échantillons seront alors notés TG5Zy et TG10Zy' respectivement dans la suite du manuscrit ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et $35 \text{ mol } \%$ et $y' = 5, 10, 15$, et $20 \text{ mol } \%$).

II-5. Préparation des barreaux de verre

Dans le cas des mesures par la technique d'excitation par impulsion des échantillons avec une géométrie spécifique étaient nécessaires. Une masse totale de 16,4 g des produits de départ TeO_2 , $\text{TiO}_2/\text{GeO}_2$ et ZnO est donc mélangée puis broyée et placée dans une nacelle en platine et portée à 850 °C pendant 5h. Le mélange est agité toutes les 30 minutes. Le verre est trempé en versant le liquide dans un moule rectangulaire de dimension 55*12*2 mm³. Cette dernière est placée sur une plaque en laiton préchauffée à 150 °C (Figure II-5). Bien évidemment cette masse élevée de réactif réduit encore le domaine vitreux.



*Figure II- 5. Barreau de verre
dans son moule placé sur une
plaque en laiton.*

III. Méthode d'analyse

III-1. Caractérisation physique et thermique

III-1-1. Mesure de masse volumique

La masse volumique d'un verre représente la masse de ce verre par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en g.cm^{-3} , d'une manière générale la masse volumique d'un verre est influencée par la masse volumique des éléments qui le constituent. Par ailleurs elle permet de contrôler de façon simple la constante de la composition d'un verre. Ce dernier contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui peuvent modifier les valeurs de sa masse volumique. Celle-ci est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses caractéristiques des matériaux, notamment le module d'élasticité. Les masses volumiques de nos échantillons vitreux ont été déterminées à l'aide

d'un pycnomètre à Hélium pour les échantillons en poudre et par la méthode de la poussée d'Archimède pour les pastilles vitreuses.

a- Mesure par pycnométrie

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMETRIC à déplacement d'hélium (He)). L'échantillon pesé (masse ≈ 200 mg) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, l'appareil permet de mesurer le volume et déduire donc la valeur de la masse volumique connaissant la masse de l'échantillon qui a été introduite au début avant de lancer la manipulation. Le principe de la méthode repose sur la loi de Mariotte.

$$V_{ech} = \frac{V_{cell} - V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad \text{(Equation II-1)}$$

Le volume de la cellule (V_{cell}) et le volume d'expansion (V_{exp}) sont obtenus précisément après calibration de l'appareil ($V_{cell} = 0,2421 \text{ cm}^3$ et $V_{exp} = 0,7160 \text{ cm}^3$), P_1 est la pression du gaz dans l'enceinte de référence et P_2 est la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure. La détermination du volume de l'échantillon permet de calculer sa masse volumique. La précision usuelle de mesure est de $\pm 0,001 \text{ cm}^3$, soit 0,01% du volume maximum de la chambre.

b- Mesure par la méthode de la poussée d'Archimède

Pour les échantillons massifs, la valeur de la densité a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède. L'échantillon est pesé successivement dans l'air et de l'éthanol de masse volumique connue.

L'équation suivante permet le calcul de la masse volumique :

$$\rho_{ech} = \rho_{eth} \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eth}} \quad \text{(Equation II-2)}$$

avec ρ_{ech} : masse volumique de l'échantillon (g.cm^{-3}).

ρ_{eth} : masse volumique d'éthanol (g.cm^{-3}).

m_{air} : masse de l'échantillon dans l'air (g).

m_{eth} : masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol (g).

III-1-2. Analyse Thermique (Analyse calorimétrique différentielle)

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant d'avoir des renseignements sur l'évolution d'un matériau en fonction de la température, leurs utilisations en chimie du solide

sont nombreuses. Elles concernent particulièrement les réactions à l'état solide, la décomposition thermique, les transitions de phases et la détermination des diagrammes de phases. La principale technique, utilisée au cours de ce travail est la calorimétrie différentielle sous atmosphère contrôlée. Cette technique consiste à comparer les puissances à fournir à l'échantillon et à une référence pour maintenir leur température identique. Les différences sont reliées aux transformations que subit l'échantillon. Le thermogramme ainsi obtenu permet de déterminer des températures caractéristiques comme la température de transition vitreuse (T_g) se traduisant par un pic endothermique et celle (s) de cristallisation (T_c) se traduisant par un (ou des) pic (s) exothermique (s). La différence entre ces deux températures ou plus précisément entre T_g et T_0 , la température de début de première cristallisation, définit par $\Delta T = T_0 - T_g$ caractérise la stabilité du verre et donc la gamme de températures potentielles pour sa mise en forme. Plus cette valeur est importante, plus le verre est stable vis-à-vis de la cristallisation. Une stabilité thermique minimale de 100°C est nécessaire pour une mise en forme par fibrage.

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de début de cristallisation (T_0) (ou dite encore température de liquidus) ont été déterminées au moyen d'un appareil de type Labsys Seteram. Les échantillons pulvérulents, de masse d'environ 90 mg, sont placés dans des petits creusets en platine non scellés (un creuset vide sert de référence et un creuset contient l'échantillon). Les mesures sont réalisées de 20 à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

III-2. Caractérisation structurale

III-2-1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de très faible longueur d'onde. Leur domaine spectral est très large : il s'étend de la lumière ultraviolette jusqu'aux rayons γ . D'une manière générale les longueurs d'onde utilisées en radiocristallographie sont comprises entre 0,1 et 2,5 Å. Un faisceau de rayons X est donc constitué d'un ensemble de photons possédant une énergie donnée par la relation.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{(Equation II-3)}$$

La longueur d'onde λ étant très faible. L'énergie des photons X sera très élevée. Cette constatation permet de différencier l'optique des rayons X de l'optique classique de la lumière

visible. En effet, d'une part la longueur d'onde des rayons X est voisine de la distance interatomique au sein des matériaux, et d'autre part l'énergie des photons X est comparable à celle des couches électroniques profondes des atomes tandis que dans le cas de la lumière visible l'énergie des photons est voisine de celle des couches électroniques superficielles des atomes.

Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, cette matière émet un rayonnement X de longueur d'onde égale ou très proche de celle du faisceau incident, c'est ce phénomène qui est appelé diffusion élastique. Les ondes ainsi diffusées interfèrent pour donner lieu à des ondes diffractées d'intensité plus importante. L'analyse des figures de diffraction et de la distribution spatiale de l'intensité diffractée, permet de caractériser la structure du matériau utilisé.

Les échantillons vitreux obtenus ont systématiquement été analysés par diffraction des rayons X sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 utilisant le doublet $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre équipé d'un monochromateur arrière en graphite, pour vérifier l'état vitreux.

III-2-2. Diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom des scientifiques qui les ont mis en évidence. L'effet Raman fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien Sir C.V. Raman en 1928 [RAM 28], lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte [RAM 30], et quasi-simultanément par les physiciens russes G. Landsberg et L. Mandelstam [LAN 28a, LAN28b], bien que sa prédiction théorique par L. Brillouin [BRI 22] puis A. Smekal [SME 23] remonte respectivement à 1922 et 1923.

A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent posées par J. Cabannes [CAB 28], par Y. Rocard [ROC 28] et par C.V. Raman et Krishnan [RAM 29]. Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes de la radiation incidente. Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh.

Toutefois, la difficulté des réglages en raison de la sensibilité médiocre de l'appareillage fit que la spectrométrie Raman rencontra peu de faveurs jusqu'au début des années 1970, notamment au profit de la spectrométrie infrarouge qui s'avérait plus simple à mettre en œuvre. Il a fallu attendre une évolution des techniques au début des années 1970 et plus particulièrement les grands progrès réalisés dans les domaines des lasers, pour que la spectrométrie Raman connaisse un regain d'intérêt certain. Les sources lasers présentent en effet des qualités idéalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue...) qui permettent par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. Ainsi, que l'introduction de nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD), découvert dans les laboratoires Bell en 1969 (prix Nobel 2009), qui ont à la spectrométrie Raman d'être très performantes dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux (matériaux inorganiques, organiques ou biologiques, liquide, solide ou gazeux).

a. Description classique

L'effet Raman peut être traité de façon très simplifiée par la mécanique classique. Décrivons le rayonnement incident monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{(Equation II-4)}$$

où ν_0 est la fréquence du faisceau incident.

L'action d'un champ électrique périodique sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle P dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité $[\alpha]$, lequel produit une émission électromagnétique secondaire. Nous pouvons donc écrire, en première approximation :

$$\vec{P} = [\alpha] E \quad \text{(Equation II-5)}$$

Soit :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{(Equation II-6)}$$

Le tenseur $[\alpha]$ dépend des distances interatomiques, lesquelles varient avec les coordonnées normales q_v .

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{(Equation II-7)}$$

où ν_v représente une fréquence de vibration et q_0 l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Dans l'hypothèse harmonique le tenseur de polarisabilité s'écrit alors :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_v, \quad (\text{Equation II-8})$$

c'est à dire en tenant compte de l'expression de q_v :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{Equation II-9})$$

D'où nous obtenons pour le dipôle induit :

$$\vec{P} = ([\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t)) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{Equation II-10})$$

Soit :

$$\vec{P} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{Equation II-11})$$

$$\text{avec } \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)] \quad (\text{Equation II-12})$$

Au final, le dipôle induit se présente sous la forme suivante :

$$\vec{P} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (\text{Equation II-13})$$

Ce dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. Le premier correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice ν_0 , ce phénomène s'appelle l'effet Rayleigh, tandis que les deuxième et troisième correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice. L'un est appelé effet Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_v$) et l'autre effet Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$).

La description classique, si elle permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman, s'avère cependant incapable de justifier les différences d'intensité observées entre les raies Stokes et les raies anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante.

b. Description quantique

Nous allons maintenant situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions physique de résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système atomique sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Equation II-14})$$

où $v = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel et ν la fréquence classique de vibration

qui peut s'écrire :

$$h\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{(Equation II-15)}$$

où k et μ sont respectivement la constante de force d'une vibration et la masse réduite d'une coordonnée normale. Cependant, les niveaux énergétiques s'écrivent aussi comme suit :

$$E_v = h C \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{(Equation II-16)}$$

où ω est le nombre d'onde vibrationnel.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $E = h\nu_0$.

$$E = E_i + h\nu_0 \quad \text{(Equation II-17)}$$

où E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_0 la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A telle que :

$$E_f = (E) + h\nu_A \quad \text{(Equation II-18)}$$

Soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A) \quad \text{(Equation II-19)}$$

Ou encore :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A) \quad \text{(Equation II-20)}$$

où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

En fonction de ΔE , nous pouvons alors distinguer trois situations (figure II-5). Soit le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0$ ($\nu_A = \nu_0$). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh. Soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent à ce système. Il peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) > 0$), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. Cette diffusion est nommée Raman Stokes. Ou bien, à l'inverse, le système atomique peut se trouver sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) < 0$). Dans ce cas le système perd de l'énergie au profit du photon. Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes.

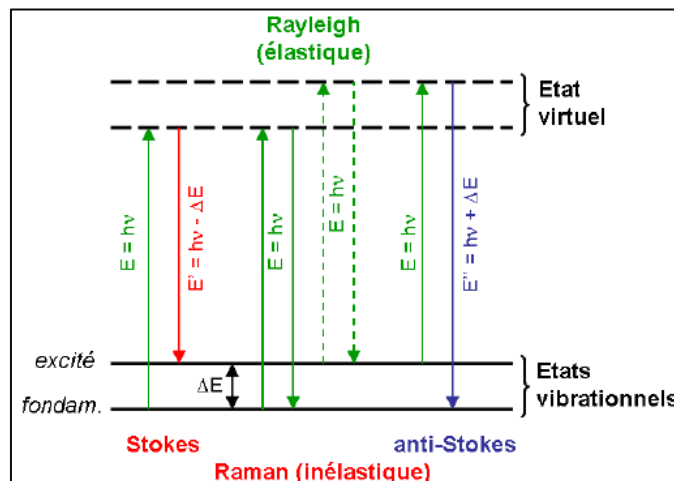


Figure II- 6. Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies E_0, E_1, \dots , peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. On trouve ainsi que les populations du niveau de départ, N_i , et du niveau d'arrivée, N_f , sont reliées par l'expression:

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp \left(\frac{\Delta E}{TK_B} \right) \quad \text{(Equation II-21)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes.

Maintenant, en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{anti-Stokes}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{TK_B}\right) \quad (\text{Equation II-22})$$

laquelle donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est $\Delta\nu$.

c. Règles de sélection

Au moment dipolaire il est possible d'associer un moment de transition tel que :

$$\mu_{if} = \int \mu \phi_i d\tau \quad (\text{Equation II-23})$$

où ϕ_i est la fonction d'onde de l'état i , ϕ_f celle de l'état f et μ l'opérateur du moment dipolaire. Dans la théorie de l'effet Raman, de la même manière un moment dipolaire induit est défini par $[P_v]$ tel que:

$$[P_v] = \int \phi_f P \psi_i dq \quad (\text{Equation II-24})$$

Soit :

$$[P_v] = [\alpha_0] \vec{E} \int \phi_f P \psi_i dq + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \int \phi_f P \psi_i dq \quad (\text{Equation II-25})$$

où ψ_i est la fonction d'onde de l'état i , ψ_f celle de l'état f , toutes deux associées à l'opérateur P . L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle. Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $i = f$ (ou $\Delta\nu = 0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend que de la polarisabilité $[\alpha_0]$.

Par contre, le second terme est non nul si $\int \phi_f P \psi_i dq \neq 0$, c'est à dire si $f = i + 1$ (ou $\Delta\nu = \pm 1$ dans l'hypothèse harmonique), et si $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0$, c'est à dire que pour que ce terme soit non nul le tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration. L'intensité de la diffusion Raman sera proportionnelle au carré de la valeur $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)$.

d. Dispositif expérimental

Le spectromètre Raman utilisé au laboratoire est un T64000 commercialisé par la société HORIBA-Jobin Yvon (figure II-7), équipé d'une partie simple réseau (600 ou 1800 trait/mm) et d'une partie pré-monochromateur offrant la possibilité de travailler en mode triple réseaux (1800 traits/mm). La gamme de fréquences accessible est donc très large de 5 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Nous travaillons en mode rétrodiffusion et le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope (x10, x50, x50LWD, x100) (Figure II-8).



Figure II- 7. Schéma du dispositif expérimental du spectromètre T64000

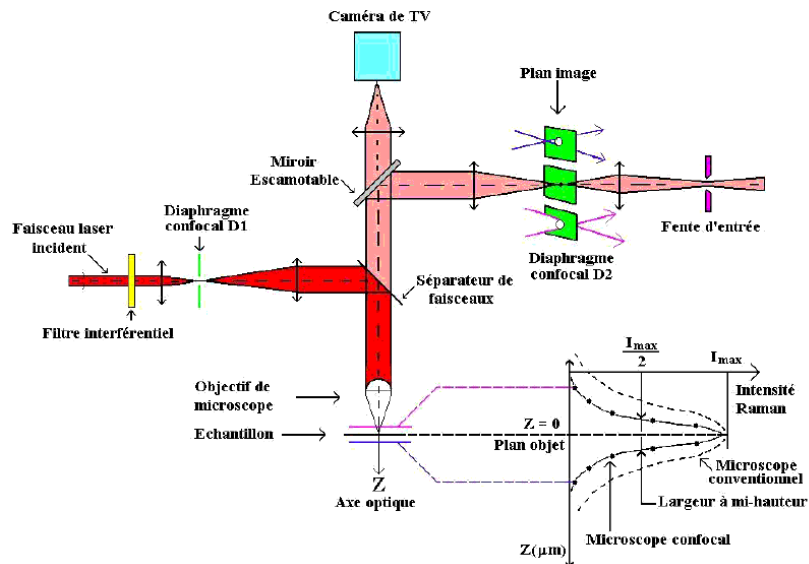


Figure II- 8. Représentation schématique d'un système Raman confocal

Une amélioration importante de la résolution spatiale est obtenue à l'aide d'un système confocal. En effet la lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de

diffraction sur un échantillon et la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme appelé diaphragme confocal. Ce système permet ainsi de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (de l'ordre du μm^3 si on travaille avec un objectif de grande ouverture numérique).

Nous utilisons comme source excitatrice une source laser à gaz Ar/Kr Cohérent. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

Enfin, nous utilisons un système CCD (Charge Coupled Device) SPECTRUM ONE refroidi par azote liquide comme système de détection. Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe).

III-2-3. Spectroscopie Infrarouge

a. Principe

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques.

D'habitude, l'analyse en spectroscopie infrarouge s'effectue en transmission. Dans le cas des verres massifs, cela imposerait d'utiliser des épaisseurs très faible (de quelques microns) étant donnée la forte absorption de nos verres. Cette façon de procéder est alors inenvisageable pour l'étude de nos matériaux, c'est pour cela nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire.

b. Conditions expérimentales

Prenons une surface parfaitement lisse et une source de radiation infrarouge (un corps noir situé à la température T_{CN}) comme le montre la figure II-9, le corps noir rayonne et envoie vers la surface une radiation dans un faisceau parallèle (faisceau incident). L'angle entre ce faisceau et la normale n à la surface est Θ_i . Comme la surface est parfaitement lisse (ou si ses défauts sont plus petits que la longueur d'onde du faisceau), le faisceau incident donne naissance à un faisceau réfléchi unique qui a la même largeur que le faisceau incident, et les deux faisceaux obéissent aux lois de l'optique géométrique ($\Theta_i = \Theta_r$). Ce type de réflexion porte le nom de réflexion spéculaire.

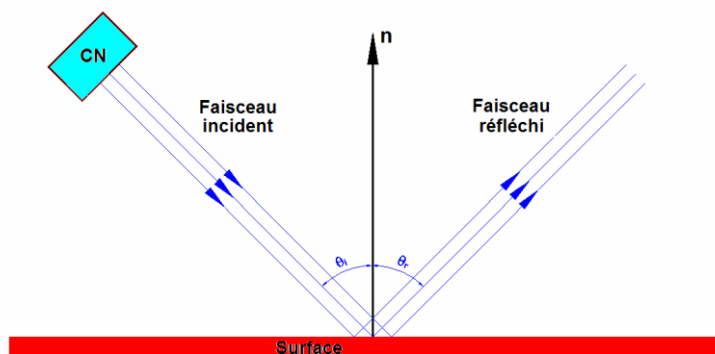


Figure II- 9. Principe de la réflexion spéculaire

Les spectres infrarouges en réflexion sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Vertex 70v équipé d'un détecteur DTGS (Sulfate de triglycine deutéré) et deux répartiteurs de faisceaux (KBr ou multilayer Mylar). Un total de 200 scans est moyenné avec une résolution de 4 cm^{-1} . La réflectance est enregistrée avec un outil de réflexion externe (Graseby, Specac) avec un angle d'incidence de 12° . Le schéma du principe de montage expérimental utilisé est présenté

sur la figure II-10. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec le Dr Marc Dussauze de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR 5255 CNRS), à Bordeaux.

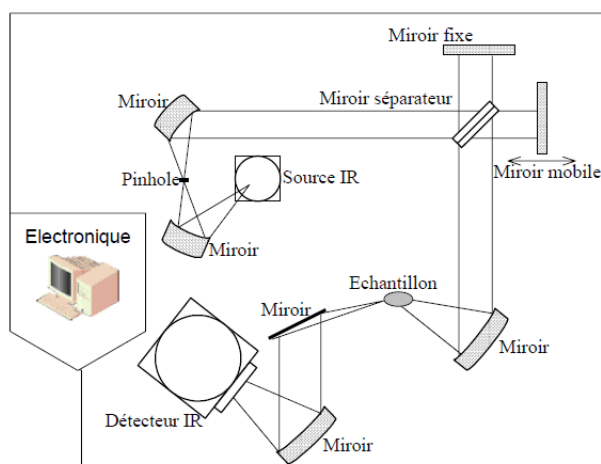


Figure II- 10. Schéma de principe de spectromètre FTIR

c. Analyse des spectres de réflectance spéculaire infrarouge

La transformée de Kramers-Krönig dans le cas d'un milieu diélectrique permet d'obtenir des informations sur les constantes optiques à partir du spectre de réflexion et de remonter aux véritables valeurs des fréquences et intensités des bandes d'absorption.

Le spectre de réflexion infrarouge du verre est une mesure directe de la réflectance $R(\omega)$ à chaque longueur d'onde. La réflectance est définie par l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{I_{ech}(\omega)}{I_{ref}(\omega)} \quad \text{(Equation II-26)}$$

où I_{ech} et I_{ref} représentent respectivement l'intensité de l'onde réfléchie de l'échantillon étudié et d'une référence (lame d'or). La réflectance $R(\omega)$ est fonction à la fois de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption et ceci pour chaque fréquence considérée. La réflectance $R(\omega)$ obtenue expérimentalement est effectivement reliée à la fonction complexe $\varepsilon(\omega)$ par la relation de Fresnel en incidence normale [ABE 72]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{et} \quad \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad \text{(Equation II-27)}$$

avec \tilde{n} est l'indice complexe du milieu, $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction à la fréquence considérée. Ils sont liés au coefficient de réflexion sous incidence normale par la relation :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{Equation II-28})$$

Dans ces conditions, le déphasage δ entre l'onde incidente et réfléchie peut être calculé à partir des relations de Kramers-Kronig [KAM 97], si l'on connaît les valeurs de R sur un large domaine de fréquence :

$$\delta(v_a) = -\frac{v_a}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln[R(v)]}{v^2 - v_a^2} dv \quad (\text{Equation II-29})$$

où P représente la partie principale de l'intégrale pour $v = v_a$.

A partir de la relation de Fresnel, nous avons :

$$R(v) = \frac{[n(v)-1] + ik(v)}{[n(v)+1] + ik(v)} = \sqrt{R(v)} \exp[i\delta(v)] \quad (\text{Equation II-30})$$

La détermination de $\delta(n)$ et la connaissance de $R(v)$ permettent de remonter simplement aux valeurs de $n(v)$ et $k(v)$:

$$n(v) = \frac{1-R(v)}{1+R(v)-2\sqrt{R(v)} \cos[\delta(v)]} \quad \text{et} \quad k(v) = \frac{2\sqrt{R(v)} \sin[\delta(v)]}{1+R(v)-2\sqrt{R(v)} \cos[\delta(v)]} \quad (\text{Equation II-31})$$

$$\varepsilon'(v) = n^2(v) - k^2(v) \quad \text{et} \quad \varepsilon''(v) = 2n(v) k(v) \quad (\text{Equation II-32})$$

Par analogie aux cristaux, le maximum de $\varepsilon''(v)$ donne les fréquences des modes TO. Le maximum de la partie imaginaire de $-(1/\varepsilon)$, $-\text{Im}(1/\varepsilon(v))$ donne les fréquences des modes LO.

Sachant que $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, $-\text{Im}(1/\varepsilon)$ s'écrit sous la forme :

$$-\text{Im}(1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2} \quad (\text{Equation II-33})$$

Pour les matériaux isotropes comme un verre dans notre cas, les modes longitudinaux optiques sont ceux où le champ électrique moyen E est parallèle à la direction de périodicité de l'onde. Les modes transverses constituent la série complémentaire où le champ électrique moyen E est perpendiculaire à la direction de périodicité de l'onde.

L'analyse de Kramers-Kronig est primordiale pour l'étude vibrationnelle des matériaux massiques car leurs spectres de réflectance peuvent avoir des allures très différentes en fonction de la valeur de l'indice de réfraction n et celle du coefficient d'extinction k . Cependant, il faut être conscient que cette approche peut avoir des résultats erronés car l'angle d'incidence d'observation n'est jamais normal (nous nous plaçons à angle fixe proche de 10°) et les spectres de réflectance sont enregistrés sur un domaine de fréquence limité alors que la relation du déphasage $\delta(v)$ nécessite une intégration de zéro à l'infini. L'expérience montre que si les bornes spectrales sont éloignées de toute bande d'absorption, la méthode de Kramers-Kronig donne de bons résultats.

III-3. Caractérisation mécanique

Les propriétés élastiques des échantillons vitreux ont été déterminées expérimentalement à l'aide de deux techniques, par échographie ultrasonore pour les mesures à température ambiante et par la technique d'excitation par impulsion pour les mesures en fonction de la température. Ces deux techniques sont décrites dans la suite de ce paragraphe aussi que leur apport respectif.

III-3-1. Echographie ultrasonore

L'échographie ultrasonore est une technique scientifique connue pour son application dans l'imagerie médicale. Cependant, cette technique offre de vastes possibilités peu connues dans d'autres domaines. Cette étude a été réalisée en collaboration avec nos collègues mécaniciens Thierry Chotard et Fanny Gourraud.

Dans cette étude, nous utiliserons l'échographie ultrasonore, non pas pour créer une image du matériau analysé, mais pour calculer des grandeurs physiques telles que le module d'Young E (constante résultante du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte), le module de cisaillement G (ou appelé module de Coulomb, une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement) et le coefficient de Poisson ν (qui définit l'aptitude d'un matériau à se déformer perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué). Cette technique a l'avantage d'être non destructif. Les mesures dans ce travail sont faites en utilisant la méthode pulse-écho; la propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau.

a. Définition

L'ultrason est une onde sonore dont la fréquence est située entre 20 kHz et 1GHz (figure II-11), inaudible par l'homme. Celle-ci correspond comme pour les autres ondes sonores à un déplacement d'une faible variation de pression, cela explique le fait qu'elle ne puisse se propager dans le vide.

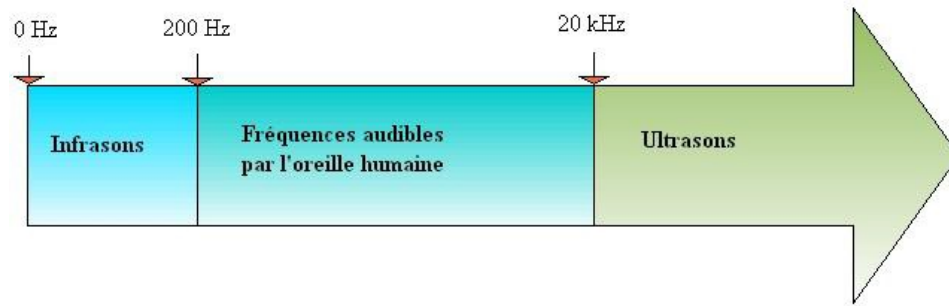


Figure II- 11. Gamme des fréquences des ondes allant des Infrasons jusqu'aux ultrasons.

b. Les ondes longitudinales et transversales

Etudions deux types de propagations des ondes ultrasonores : les ondes longitudinales et transversales.

i. Les ondes longitudinales

Une onde longitudinale est une onde dont la direction de déformation est identique à celle de propagation. En effet, elles correspondent à un déplacement de proche en proche et non de matière, or comme dans un fluide les entités ne sont ni fixes ni trop espacées, de ce fait, la déformation va s'effectuer dans le sens de la propagation (figure II-12).

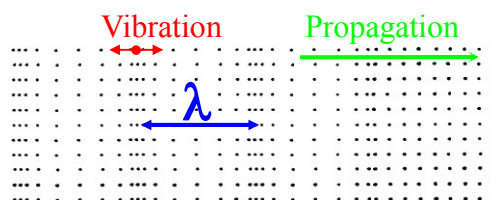


Figure II- 12. Propagation de l'onde longitudinale.

Si nous créons une déformation sur un ressort fixe en ses deux extrémités. Le ressort se comprime tandis que le reste du ressort reste dans sa position initiale. Le ressort se détend à l'endroit où il était comprimé tandis que la portion juxtaposée est à son tour comprimée. Comme la déformation suit la direction de la propagation, ainsi l'onde créée par une perturbation d'un ressort est longitudinale.

ii. Les ondes transversales

Une onde transversale, ou onde de cisaillement, est une onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation (figure II-13). Les ondes ultrasonores transversales peuvent être permises dans des milieux solides, et non liquides. En effet, ce milieu n'étant pas rigide, le coefficient de Lamé μ , correspondant à une des propriétés de rigidité du matériau, est nul. De ce fait, comme la vitesse de ces ondes est définie par la relation : $V_T^2 = \frac{\mu}{\rho}$ si $\mu = 0 \rightarrow V_T = 0$. Alors il n'y a pas d'ondes ultrasonores transversales qui traversent les milieux liquides, non rigides.

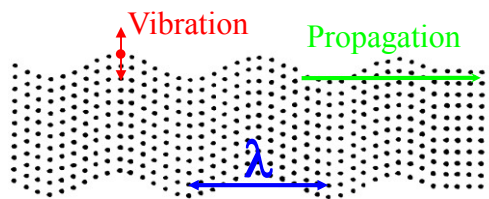


Figure II- 13. Propagation de l'onde transversale.

c. Dispositif expérimental

Le générateur utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une sonde ultrasonore et à un oscilloscope numérique. La sonde ultrasonore a deux fonctions principales : celle de transformer le signal électrique en onde ultrasonore et celle de capter les ondes ultrasonores réfléchies pour les transformer en signaux électriques. Les sondes mises à notre disposition sont des transducteurs à ondes longitudinales de différentes fréquences et des transducteurs à ondes transversales de fréquences variées. L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signal électrique de départ et les signaux électriques correspondant aux échos, le signal est appelé échogramme. Des pastilles d'épaisseur d'environ 2 mm sont préparées pour cette mesure. Un pied à coulisse permet la mesure précise des épaisseurs des échantillons analysés, étape indispensable à la bonne qualité des résultats obtenus. Le schéma de montage est présenté sur la figure II-14.

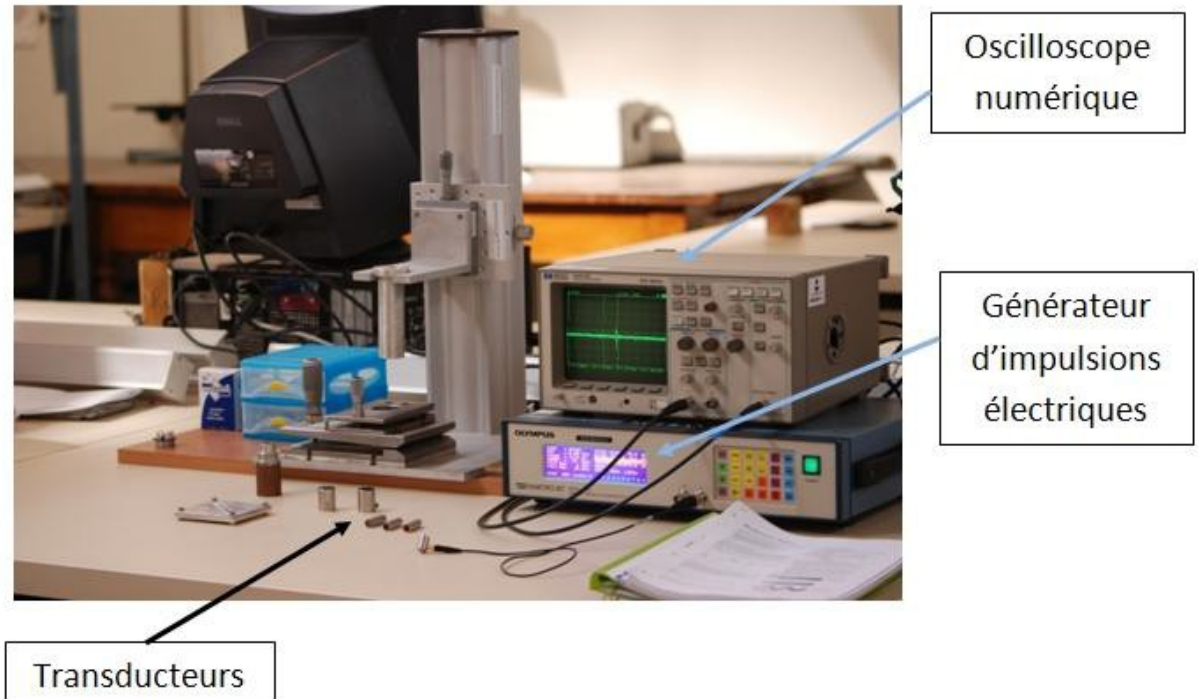


Figure II- 14. Montage réel de l'échographie ultrasonore.

d. Déterminations des vitesses longitudinales et transverses

De fines couches d'air peuvent exister entre le transducteur et le matériau ce qui peut perturber et affaiblir le signal car les ondes ultrasonores ne se propagent pas dans l'air. L'ajout d'un matériau de couplage (couplant) est donc nécessaire à l'interface transducteur-matériau, on maximise ainsi le contact. Pour déterminer les vitesses longitudinales et transversales, nous avons mesuré la position temporelle à l'oscilloscope de plusieurs échos (figure II-15). Ensuite nous en avons déduit un temps moyen entre les échos, ce qui nous a ensuite permis de calculer les vitesses longitudinales V_L et transversales V_T suivant la relation suivante :

$$V_{L,T} = \frac{2x}{\Delta t_{L,T}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad \text{(Equation II-34)}$$

où x est l'épaisseur de la pastille et Δt représente le temps de vol entre deux échos.

Les modules élastiques et le coefficient de Poisson sont calculés à partir de ces valeurs de vitesses.

$$E = \rho \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \text{ (GPa)} \quad \text{(Equation II-35)}$$

$$G = \rho V_T^2 \text{ (GPa)} \quad \text{(Equation II-36)}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{(Equation II-37)}$$

avec E est le module d'Young (GPa), ρ est la masse volumique de l'échantillon (g.cm^{-3}), G est le module de cisaillement (GPa) et ν est le coefficient de Poisson.

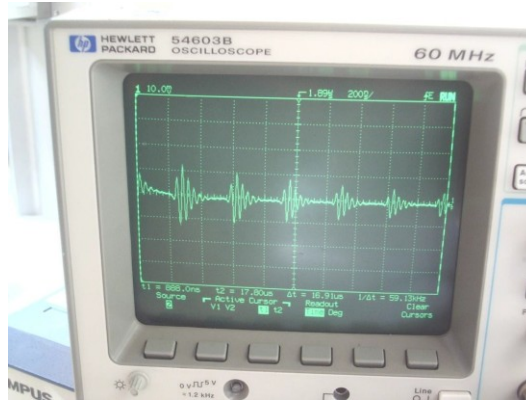


Figure II- 15. Exemple d'échogramme obtenu à l'oscilloscope lors de l'enregistrement d'échos dans un matériau.

III-3-2. Technique d'excitation par impulsion

L'objectif in fine des verres tellurites des systèmes étudiés est d'obtenir une fibre optique, il est donc primordiale de connaître le comportement mécanique de ces verres au voisinage de T_g . La spectroscopie mécanique [NOW 72, SCH 01, BLA 07] étudie la réponse d'un matériau à une contrainte périodique. Elle analyse en particulier la capacité d'amortissement et le module dynamique du matériau en fonction de la fréquence d'oscillation, de la température ou de l'amplitude d'oscillation. Cette étude a été réalisée en collaboration avec nos collègues le Dr Fabrice Célarié et le Pr Tanguy Rouxel du département mécanique et verres de l'Institut de Physiques de Rennes (UMR-UR1-CNRS 6251).

a. Définition

Cette technique est une méthode qui utilise la fréquence naturelle, les dimensions et la masse de l'échantillon pour déterminer le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le coefficient d'amortissement ou facteur de perte. La fréquence naturelle est déterminée en tapant légèrement l'échantillon et analysant la vibration résultante. La frappe peut être donnée par un petit marteau, une petite bille ou un système de frappe automatisé. Il y a plusieurs méthodes pour détecter les vibrations dans l'échantillon : capteur piézoélectrique, microphone, laser-vibromètre ou accéléromètre.

Cette technique ne permet pas seulement d'étudier la variation des propriétés élastiques en fonction de la température, mais aussi de caractériser les transitions dans le

comportement des matériaux à partir de l'évolution de l'amortissement interne du signal de vibration.

b. Frottement interne

Le frottement interne IF (ou capacité d'amortissement) est la réaction de dissipation de l'énergie élastique dans un corps solide soumis à des contraintes mécaniques. La dissipation de l'énergie peut être mise en évidence soit par échauffement du corps soumis aux contraintes périodiques, soit par une atténuation des oscillations du corps en vibration livré à lui-même et isolé du milieu extérieur.

L'amortissement dans le cas du matériau en vibration est dû au frottement interne et celui-ci est en général défini par le décrément logarithmique δ des oscillations. Le signal enregistré à partir de l'échantillon excité peut être décrit par une fonction sinusoïdale amortie en fonction du temps (Figure II-16).

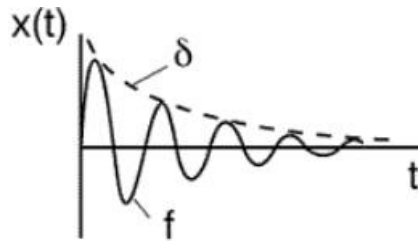


Figure II- 16. Amortissement d'un signal vibratoire. Nous montrons l'amortissement exponentiel (courbe enveloppe $A_0 \exp(-\delta)$) des oscillations de fréquence f .

$$A(t) = A_0 \exp(-\delta) \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{(Equation II-38)}$$

où $f = 1/T = \omega / (2\pi)$ est la fréquence naturelle ou fréquence de résonance.

$A(t)$ est l'amplitude de vibrations et A_0 l'amplitude maximale.

$\delta = k t$ est le décrément logarithmique. k est l'amortissement exponentiel de l'oscillation. L'oscillation est amortie selon l'absorption de l'énergie du matériau. L'origine microstructurale exacte de l'amortissement varie d'un type de matériau à un autre. Le mécanisme d'amortissement ou le frottement interne peut être décrit comme un réarrangement de défauts dans la structure cristalline du matériau. La capacité d'amortir k est dépendante des

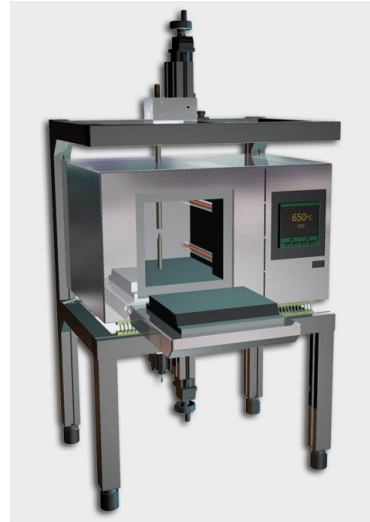
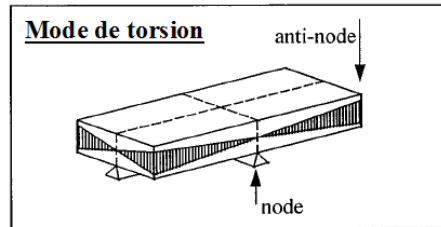
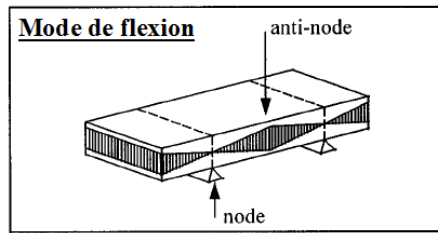
dimensions de l'échantillon. L'amortissement spécifique ou le facteur de perte mécanique est d'autre part une propriété du matériau et est défini comme :

$$IF = Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2 \pi W} \quad \text{(Equation II-39)}$$

où ΔW est l'énergie dissipée pendant un cycle et W est l'énergie élastique maximum dans le matériau au cours du même cycle. Cette perte mécanique est reflétée dans la vibration mesurée de l'échantillon et peut être considérée comme une diminution relative de l'amplitude du signal.

c. Montage expérimental

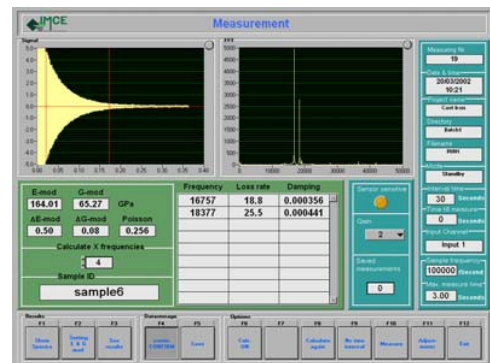
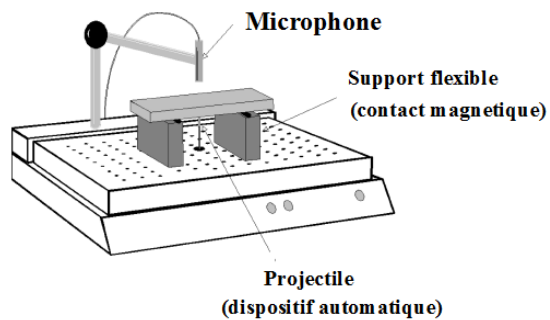
Le montage conçu pour cette étude est basé sur l'analyse du son produit par la vibration du matériau après avoir tapé par un projectile. Des essais de vibration ont été effectués en mode flexion et en torsion, pour la détermination à la fois du module d'Young et le module de cisaillement. Les échantillons sous forme de barres rectangulaires ont été placés libres et les supports ont été placés dans les noeuds (le nœud est la partie de l'échantillon qui vibre le moins) de l'échantillon de telle sorte qu'il n'y ait pas d'influence sur la vibration du matériau (figure II-17.a). Les mesures ont été effectuées dans un four spécialement conçu pour effectuer ces mesures qui peut atteindre 1050°C (figure II-17.b). Le four est connecté au logiciel RFDA (Resonant Frequency and Damping Analyzer : fréquence de résonance et l'analyseur d'amortissement). L'échantillon a été ensuite excité ou tapé par un petit projectile dans l'anti-noeud, pour produire un maximum d'intensité. Dans notre cas, les échantillons sont des barres rectangulaires (dimensions: 55 * 12 * 2 mm³), le projectile est placé sous l'échantillon dans l'un des coins; le microphone est placé juste au-dessus de l'échantillon (figure II-18.a). Les vibrations qui en résultent sont captées par ce microphone et l'analyse du signal récolté se fait en utilisant la transformation de Fourier et nous remontons finalement à la fréquence de la vibration. Les fréquences de résonance f_r pour les vibrations de l'échantillon sont déterminées par des pics distincts montrés sur le spectre de fréquences comme le montre la figure II-18.b.



(a)

(b)

Figure II- 17. (a) Four connecté au montage pour des mesures en température, (b)- Les nœuds sur la barre rectangulaire en mode de flexion et torsion.



(a)

(b)

Figure II- 18. (a). Montage utilisé pour les mesures par technique de résonance, (b). Capture d'écran montrant les fréquences de vibration après la transformation de Fourier sur le logiciel RDFA [ROB 97].

Généralement la fréquence de vibration en torsion est supérieure à celle de la vibration en flexion. En sélectionnant les deux fréquences dans le logiciel RDFA, le module d'Young, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson sont calculés.

Le module d'Young et le module de cisaillement ont été calculés en utilisant les relations suivantes :

$$E = 0.9465 \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T_1 \quad \text{(Equation II-40)}$$

$$G = \frac{4 \cdot L \cdot m \cdot f_t^2}{b \cdot t} \left[\frac{B}{(1+A)} \right] \quad \text{(Equation II-41)}$$

E: module d'Young (Pa),

G: module de cisaillement (Pa),

m: masse de la barre (g),

L: Longueur de la barre (mm),

b: largeur de la barre (mm),

t: épaisseur de la barre (mm),

f_f, f_t : fréquence de résonance fondamentale de flexion / torsion de la barre (Hz),

T_1 : facteur de correction pour le mode de flexion fondamental en tenant compte de l'épaisseur infinie de la barre, coefficient de Poison, etc.,

B: facteur de correction,

et A: facteur de forme dépendant de la géométrie de l'échantillon.

Pour déterminer la valeur du frottement interne (Q^{-1}), le logiciel analyse également la décomposition de l'amplitude de la vibration au cours du temps pour chaque fréquence f_r sachant que $Q^{-1} = k / (\pi f_r)$, où k est un paramètre de décroissance exponentielle.

III-4. Caractérisation optique

III-4-1. Mesure d'indice de réfraction linéaire par ellipsométrie spectroscopique

a. Définition

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'état de polarisation d'un faisceau lumineux est généralement déterminé par les composantes du vecteur induction électrique \vec{D} (ou du champ électrique \vec{E} dans le cas d'un milieu isotrope) suivant deux axes propres que l'on nomme p (axe de l'intersection du plan d'onde avec le plan incidence) et s (axe du plan d'onde perpendiculaire au plan d'incidence¹). Un détecteur, placé à l'angle de réflexion, enregistre l'intensité de la totalité du signal réfléchi. La valeur du coefficient de réflexion du champ électrique dépend de la polarisation s ou p et de l'angle d'incidence θ de l'onde.

b. Principe de la mesure

Considérons une onde plane arrivant sur un échantillon plan. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente possède deux composantes : l'une (\vec{E}_{pi}) parallèle au plan d'incidence, l'autre (\vec{E}_{si}) perpendiculaire au plan d'incidence [indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire, i pour incident]. Le schéma de principe est montré sur la figure II-19.

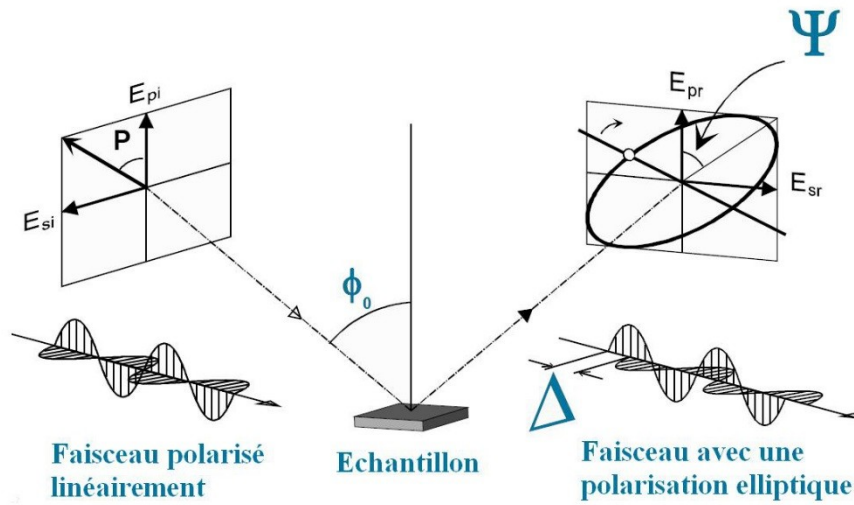


Figure II- 19. Schéma de principe de l'ellipsométrie.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{\vec{E}_{pr}}{\vec{E}_{pi}} = |r_p| \exp(j \delta p) \quad (\text{Equation II-42})$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{\vec{E}_{sr}}{\vec{E}_{si}} = |r_s| \exp(j \delta s) \quad (\text{Equation II-43})$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δp et δs , le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta) = \rho$$

Avec $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$, Δ est la différence de phase introduite par la réflexion (avec $\Delta = \delta_p - \delta_s$). ρ est le coefficient de réflexion.

La mesure de ρ conduit donc à l'identification des deux quantités ψ et Δ (ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnée permettra le calcul de deux grandeurs optiques caractéristiques de l'échantillon : les indices de réfraction n et d'extinction k des verres testés. La mesure expérimentale de ces indices se fait sur des échantillons vitreux présentant une seule face polie (la description du polissage est présentée dans le paragraphe suivant).

III-4-2. Spectroscopie UV-Visible et proche IR

Les spectres de transmission optique de nos matériaux vitreux ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (Gamme spectrale 180 – 3300 nm ; Résolution spectrale utilisée : 2 nm) en configuration double faisceau. Les échantillons se présentaient, sous forme de pastilles de quelques mm d'épaisseur dont les faces avaient été soigneusement polies.

La procédure de polissage permet d'obtenir des échantillons avec des surfaces planes, parallèles entre elles et présentant des épaisseurs contrôlées. Pour cela, les verres sont collés sur un support pour polissage à l'aide d'une résine. Le tout est déposé en premier temps sur un papier abrasif collé sur un plateau tournant, recevant un jet d'eau. Le papier abrasif, contenant des grains de SiC, sert pour l'étape d'enlèvement de matière, permettant ainsi de définir des surfaces planes pour les verres. Les disques de papier abrasif sont renouvelés en diminuant, à chaque étape, la taille des grains de SiC. La deuxième étape consiste à obtenir un poli optique. Pour cela, les disques de papier abrasif sont alors remplacés par des feutres (matière non agressive mécaniquement), qui sont imprégnés d'une émulsion contenant des particules de diamant. Là encore, à chaque étape, une nouvelle émulsion est utilisée, avec des tailles de particules de diamant de plus en plus petites. L'étape finale consiste à polir le verre à l'aide d'oxyde de cérium, en milieu humide. Cette étape permet de conférer un éclat optique au verre.

La mesure de transmission optique des verres permet d'accéder par la suite aux valeurs d'indices de réfraction, à une estimation des coefficients d'absorption, à l'énergie de gap optique et ainsi que l'énergie d'Urbach.

III-4-3. Mesures optiques non linéaires: Z-scan

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec notre collègue Tomokatsu Hayakawa du Nagoya Institute of Technology (NiTech) au Japon.

a. Rappel sur l'optique non linéaire

Un rayonnement électromagnétique comme son nom l'indique est constitué d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Une lumière agit donc sur un isolant de la même façon qu'un champ électrique seul (déplacement des charges conduisant à l'apparition d'une polarisation).

Lorsqu'on éclaire de façon modérée un isolant, des phénomènes tels que la transmission, la diffusion, ou encore l'absorption et la ré-émission de la lumière peuvent se produire. La polarisation induite (P) est alors proportionnelle au champ électrique dont la lumière appliquée est la source :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{E} \quad \text{(Equation II-44)}$$

où P_0 est la polarisation statique, et le terme $\chi^{(1)}$ est la polarisabilité linéaire macroscopique avec $\chi^{(1)}$ correspond à la 'susceptibilité optique linéaire. C'est un tenseur de degré 2 (matrice 3x3). Il correspond aux phénomènes linéaires cités au début de ce paragraphe.

Dans le cas d'un éclairage intense (cas d'un laser puissant par exemple), la contribution non linéaire de la réponse de ce même milieu n'est plus négligeable, engendrant en plus de la transmission et diffusion habituelles, la génération d'autres effets optiques telle que la génération d'harmoniques (*i.e.* fréquences multiples de la fréquence fondamentale). La nouvelle polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique [MOO 65].

$$(U.at) \quad P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 \quad \text{(Equation II-45)}$$

$$(Syst. int) \quad P = P_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad \text{(Equation II-46)}$$

-Le premier terme $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire.

- Le second terme $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité optique non linéaire du deuxième ordre. C'est un tenseur de degré 3 (matrice 3x3x3). Ce terme donne lieu entre autre à l'émission de lumière à la fréquence double du rayonnement incident (génération de seconde harmonique).
- Le troisième terme $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre. C'est un tenseur de degré 4 (matrice 3x3x3x3). Comme effet lié à ce terme, on peut citer l'émission d'une lumière à la fréquence triple du rayonnement incident, l'effet Kerr optique conduit aux phénomènes d'auto-focalisation (ou auto-défocalisation).
- ϵ_0 est la permittivité du vide dont la valeur est égale à $8,85 \cdot 10^{-12}$ Farad/m.

b. Montage expérimental pour la détermination de $\chi^{(3)}$

La technique de balayage en z communément appelée Z-scan est basée sur la mesure de l'intensité transmise par l'échantillon pour étudier l'absorption non linéaire de ce dernier. La méthode de « Z-scan » a été développée pour la première fois par M. Sheikh-Bahae et al. en 1990 [SHE 90] et depuis, elle a été très utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction et de l'absorption non linéaire. C'est aussi la seule méthode connue qui permette de déterminer simultanément la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ d'un échantillon. La technique de z-scan est basée sur l'autofocalisation (milieu avec $n_2 > 0$) ou l'autodéfocalisation (milieu avec $n_2 < 0$) qui résulte de l'interaction entre le matériau et le faisceau lumineux incident. Ces variations sont dues à la variation de l'indice de réfraction du matériau étudié qui dépend de l'intensité du faisceau incident, donnée par l'équation :

$$n = n_0 + \Delta n_0(t) \text{ avec } \Delta n_0(t) = \gamma I \quad \text{(Equation II-47)}$$

où I est l'intensité du faisceau incident, n_0 est l'indice de réfraction linéaire du matériau et γ est l'indice de réfraction non linéaire.

Tout d'abord la variation de transmittance optique ΔT_{p-v} est calculée suivant la relation :

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 * (1 - s)^{0,25} * |\Delta \Phi_0| \quad \text{(Equation II-48)}$$

où s correspond à la taille du diaphragme (ici $s = 0,0318$), paramètre sans unité. $\Delta \Phi_0$ représente la modulation de phase suivant l'axe z . Quand l'échantillon se déplace traversant le point focal, ce paramètre est calculé selon cette relation :

$$\Delta \Phi_0 = k \cdot \Delta n_0(t) \cdot L_{eff} \quad \text{(Equation II-49)}$$

avec $k = 2\pi / \lambda$. et L_{eff} est la longueur effective (mm) calculée en utilisant la relation :

$$L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha \cdot L)) / \alpha \quad \text{(Equation II-50)}$$

où α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}) à $\lambda = 800 \text{ nm}$, et L représente l'épaisseur réelle de l'échantillon. Connaissant $\Delta\Phi_0$ et L_{eff} , l'indice de réfraction non linéaire γ (m^2/W) est calculé ainsi, selon l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{\lambda}{2\pi \cdot I_0 \cdot L_{eff}} \Delta\Phi_0 \quad \text{(Equation II-51)}$$

Enfin, il est possible de remonter aux valeurs de $\text{Re}(\chi^{(3)})$ utilisant l'équation suivante [CAS 11]:

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{4\varepsilon_0 c n_0^2}{3} \cdot \gamma \quad \text{(Equation II-52)}$$

ε_0 est la permittivité du vide, c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$). $\chi^{(3)}$ et γ sont exprimé en unité (SI), en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ et $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-2}$ respectivement. La valeur de $\text{Re}(\chi^{(3)})$ est exprimée en esu, en fait il existe un facteur de conversion permettant à la transformation [BUT 90].

La figure II-20 schématise la technique de Z-scan. Le principe de base de la méthode de Z-scan est de déplacer longitudinalement l'échantillon le long de l'axe optique d'un faisceau laser focalisé à l'aide d'une lentille de focalisation (L_f), l'échantillon se déplace en aval, puis en amont du point focal. Ce balayage va induire un changement de l'intensité (surfactive) du faisceau incident dépendant de la position de l'échantillon, provoquant une variation de l'indice de réfraction de ce dernier. Cette variation de l'indice induira une focalisation (ou une défocalisation) du faisceau dépendante de la position de l'échantillon. Il reste alors à mesurer la transmission de l'échantillon en fonction de la position de ce dernier sur l'axe du déplacement. Une lame séparatrice (BS) est utilisée pour diviser le faisceau transmis en deux faisceaux. Cette séparation nous permettra de mesurer et de contrôler la puissance laser du faisceau incident. Deux configurations de mesure existant :

- Une configuration qualifiée de 'en ouverture fermée' où la détection se fait à travers un diaphragme (A) placé devant D2 (voir figure II-20).
- Une configuration qualifiée de 'ouverture ouverte', où la puissance transmise est mesurée par le détecteur D2 sans aucun diaphragme.

Le montage réalisé dans le cadre de cette thèse contient un laser femtoseconde (fs) pulsé d'un système laser régénérateur Ti:Sapphire (Spectra Physics, Hurricane) opérant à une longueur d'ondes de 800 nm, avec une vitesse de répétition de 1 kHz et une durée d'impulsions d'environ 90 fs. Le rayon du faisceau a été contrôlé par la technique 'knife-edge' et a été mesuré pour être $\approx 53 \mu\text{m}$. Le rayon laser a été concentré par une lentille ($f = 200 \text{ mm}$) et l'échantillon est déplacé aux intervalles de 1 mm le long du chemin optique de 100 mm ($\pm 50 \text{ mm}$ avant et après le point focal). Pendant les mesures de transmission optique, l'énergie /

puissance du faisceau laser a été mesurée en utilisant comme puissance mètre les photodiodes suivantes (Newport, 2930-C/818-SL silicon photodiodes pour D1 et D2). L'échantillon a été poli jusqu'à une épaisseur (L) qui satisfait à la condition $L \ll n_0 \times Z_r$ (Z_r est la longueur de Rayleigh [LIN 13]). Pour la configuration 'ouverture fermée' l'ouverture du diaphragme est d'environ 400 μm de diamètre.

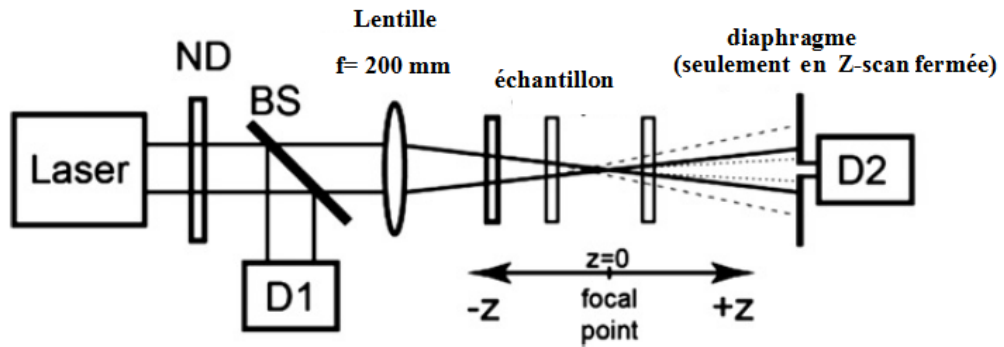


Figure II- 20. Schéma du montage expérimental utilisé lors des mesures de $\chi(3)$ par la technique de Z-scan.

Références bibliographiques chapitre II

- [ABE 72] F. Abelès Optical Properties of Solids, North Holland Publishing Company Amsterdam-London (1972).
- [BRI 22] L. Brillouin, Annales de Physique 1922. 17: pp. 88-122.
- [BUT 90] P.N. Butcher, D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge Studies in Modern Optics, vol. 9, Cambridge University Press, 1990.
- [CAB 28] J. Cabannes, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 1928. 186: pp. 1201-1202.
- [CAS 11] R. Castro-Beltran, H. Desirena, G. Ramos-Ortiz, E. De la Rosa, G. Lanty, J. S. Lauret, S. Romero-Servin, A. Schülzgen. Journal of Applied Physics. 2011, 110 (8): pp. 83-110.
- [KAM 97] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, C. P. Varsamis, and H. Jain, Journal of Non-Crystalline Solids 1997, 222 : pp. 59-68.
- [LAN 28a] G. Landsberg, L. Mandelstram, Naturwissenschaften 1928, 16 pp. 772.
- [LAN 28b] G. Landsberg, L. Mandelstram, Naturwissenschaften Physics 1930, 11 (43): pp. 873–875.
- [LIN 13] D. Linda, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, M. Dutreilh-Colas, T. Cardinal, A. Mirgorodsky, A. Kabadou, P. Thomas, J. Alloys Compd. 561 (2013) pp.151-160.
- [MOO 65] G.E. Moore. Electronics 1965, 38 (8): pp. 114-117.
- [NOW 72] A. S. Nowick B. S. Berry: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. Academic Press, New York and London, 1972.
- [RAM 28] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation. Nature 121(1928): pp. 501-502.
- [RAM 29] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Proceeding of the Royal Society of London 1929 A122:pp. 23-35.
- [RAM 30] C.V. Raman, Nobel Lectures; Physics 1930, 1922-1941, pp. 267-275.
- [ROB 97] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck O. Van der Biest, Review of Scientific Instruments 1997, 68 (12): pp. 4511-4515.
- [ROC 28] Y. Rocard, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 1928, 186 pp.1107-1108.
- [SCH 01] R. Schaller, G. Fantozzi G. Gremaud, Trans. Tech. Publications LTD, Uetikon- Z'urich, 2001.
- [SHE 90] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland. IEEE J. Quantum Electron 1990, 26 (4): pp. 760–769.
- [SME 23] A. Smekal, Naturwissenschaften 1923. 11: pp. 873- 875.

Chapitre III :

Etude structurale des verres au sein des systèmes

$\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Ce chapitre présente l'étude de deux nouveaux systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ ainsi que leurs caractérisations physiques et thermiques. De plus, une étude structurale détaillée a été réalisée à la fois par spectrométrie de diffusion Raman et réflexion spéculaire infrarouge. L'apport de ces deux techniques à la connaissance de l'ordre local des verres sera explicité.

I. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$

I-1. Domaine vitreux

Trois types d'échantillons ont été synthétisés, des échantillons de faible masse (200 mg) pour la détermination du domaine vitreux, des échantillons massifs à partir de 2g de réactifs pour les caractérisations physiques et structurales et enfin des échantillons de 16 g sous forme de barreaux pour les mesures mécaniques en température. Chaque cas sera détaillé dans la suite de ce chapitre.

Le domaine vitreux a été déterminé pour les systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ par trempe du mélange en fusion (200 mg, 850°C pendant 30 minutes) dans la glace.

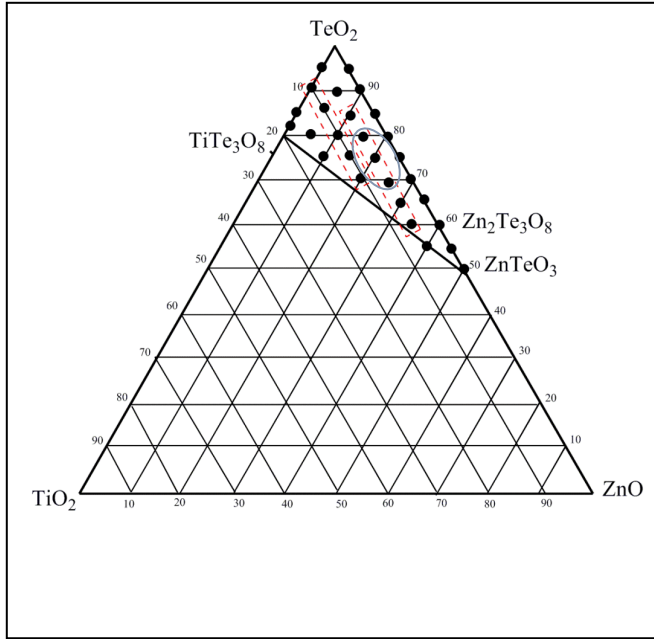
En ce qui concerne le binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, le domaine vitreux est en accord avec les travaux précédents [UDO 06, SOU 07] pour les mêmes conditions de synthèse. Le domaine vitreux du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ est quant à lui plus étendu que celui de $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Pour le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$, un large domaine vitreux a été mis en évidence (figure III-1.a). Dans la littérature, aucune étude complète sur ce système ternaire n'a été réalisée jusqu'à ce jour à notre connaissance.

Des pastilles de verre ont été synthétisées à partir d'une masse de réactifs de 2g dans les mêmes conditions mais avec une trempe moins sévère (trempe à l'air sur une plaque préchauffée à 150°C). Deux séries de pastilles ont été obtenues dans les séries TT5Zy et TT5Zy' avec $y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 et $y' = 5, 10, 15$ et 20 mol % respectivement. Les verres préparés sont transparents avec une légère teinte jaune, cette coloration jaune s'éclaircit avec la teneur croissante en ZnO.

Des barreaux de verre de masse 16g et de dimensions 55*12*2 mm ont été obtenus aux compositions suivantes : TT5Zy avec $y = 15; 17,5; 20$ et 25 mol %. La caractérisation des propriétés optiques et élastiques a nécessité un polissage fin des pastilles ou barreaux de verre (faces planes et parallèles). Le polissage est une étape cruciale, extrêmement délicate et essentielle pour la précision des données (figure III-1.b).

Cette étude sera systématiquement présentée selon les deux lignes à 5 et 10 mol % en TiO_2 : TT5Zy et TT10Zy', délimitées par les rectangles en trait rouge discontinu sur la figure III-1.a. L'ensemble des propriétés sera donc étudié en fonction du taux de ZnO et comparé pour les deux teneurs différentes en TiO_2 .



(a)



(b)

Figure III-1-(a) Domaine vitreux du système TTZ en fonction des conditions d'élaboration : Cercles noirs : 200mg, 850°C, 30 min, trempe sévère, lignes discontinues : 2g, 850°C, 5h, trempe à l'air, cercles vides : 16g, 850°C, 5h, trempe à l'air.

-(b) Photographie des pastilles vitreuses de la série TT5Zy.

Les échantillons synthétisés ont été systématiquement analysés par la diffraction des rayons X afin de vérifier l'état vitreux et donc de préciser les limites du domaine vitreux étudié. Le diagramme de diffraction des rayons X typique d'un verre de tellurite présente une bande large peu intense à 2θ compris entre 25 et 32° . Le diffractogramme présenté sur la figure III-4 met en évidence l'état amorphe des échantillons synthétisés.

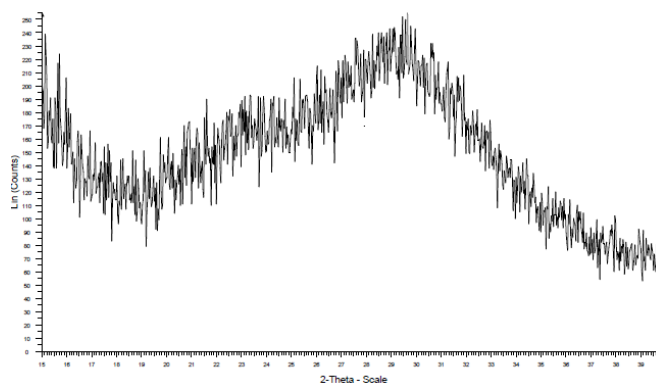


Figure III- 2. Diagramme de diffraction des rayons X typique d'un verre tellurite

I-2. Caractérisations physiques

I-2-1. Mesure de la masse volumique

La masse volumique ρ est la propriété des verres la plus fréquemment mesurée. Les valeurs des masses volumiques pour tous les échantillons vitreux synthétisés sont reportées dans le tableau III-1. Ces valeurs sont déterminées par la méthode de pycnométrie pour tous les échantillons. Pour les échantillons massifs (sous forme de pastille), la masse volumique est re-mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède, et nous avons considéré la moyenne des deux valeurs. L'évolution de la masse volumique en fonction de la teneur croissante en ZnO est présentée sur la figure III-3, la masse volumique des verres diminue linéairement avec la teneur croissante en ZnO pour une concentration constante en TiO_2 , en accord avec les travaux précédents [THO 13, BUR 92].

La diminution de la masse volumique en fonction de l'ajout de TiO_2 et ZnO peut être attribuée à la contribution des masses de l'atome de titane et de l'atome du zinc qui sont plus faibles que celle de tellure ($M_{\text{TeO}_2} = 157,6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{ZnO}} = 81,38 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{TiO}_2} = 79,86 \text{ g.mol}^{-1}$).

¹). Les valeurs des masses volumiques de nos verres sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour des compositions vitreuses similaires [KAB 11].

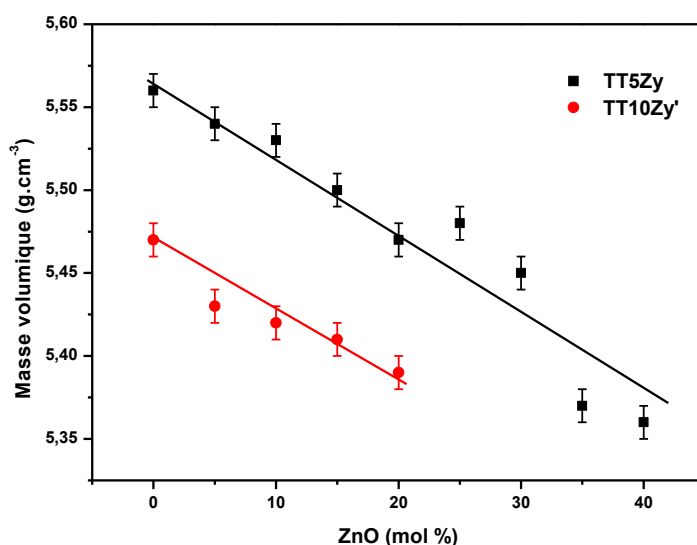


Figure III- 3. Evolution de la masse volumique en fonction de l'ajout de ZnO pour différentes teneurs en TiO_2 .

I-2-2. Analyse thermique

L'étude des propriétés thermiques est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC), dont le principe est décrit dans le deuxième chapitre. Le thermogramme ainsi obtenu permet de déterminer les températures caractéristiques. Le petit pic endothermique correspond au phénomène de transition vitreuse. L'intersection des tangentes à la courbe de DSC au point d'inflexion détermine la position de la température de transition vitreuse T_g . La température de début de cristallisation T_0 est obtenue en prenant l'intersection de l'extrapolation de la pente du pic exothermique avec la ligne de base. La température de première cristallisation T_c est mesurée au sommet du pic exothermique. Les figures III-4 et III-5 montrent les courbes de DSC des verres TT5Z et TT10Zy' respectivement. L'évolution de T_g et T_0 en fonction de l'ajout de ZnO pour TT5Zy et TT10Zy' est illustrée sur la figure III-6.

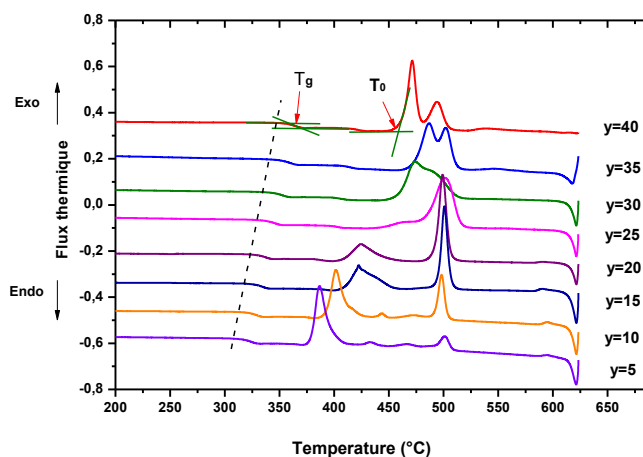


Figure III- 4. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle des verres TT5Zy ($y = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$).

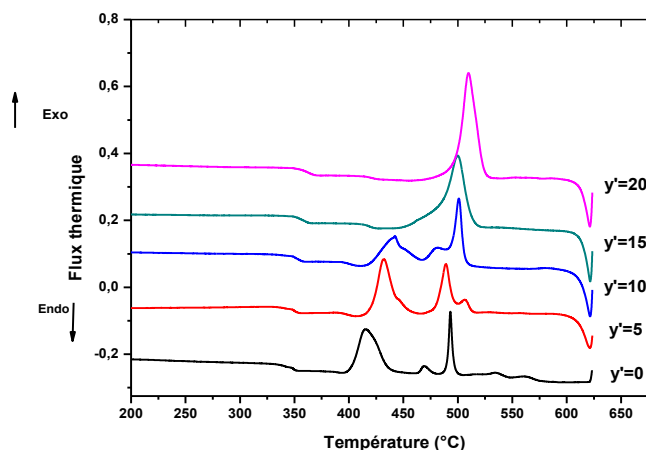


Figure III- 5. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle des verres TT10Zy' ($y' = 0, 5, 10, 15, 20$).

D'après la figure III-6, nous observons une augmentation linéaire de la température de transition vitreuse avec l'ajout de ZnO. Cependant, la température de première cristallisation T_0 augmente linéairement pour les faibles teneurs (de 10 à 20 et de 5 à 15 mol% respectivement pour TT5Zy et TT10Zy') et ensuite présente une brutale augmentation au-delà de ces concentrations. L'augmentation de T_g suite à l'introduction de ZnO dans le verre de tellurite a été démontrée aussi par Sekya dans le système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [SEK 94].

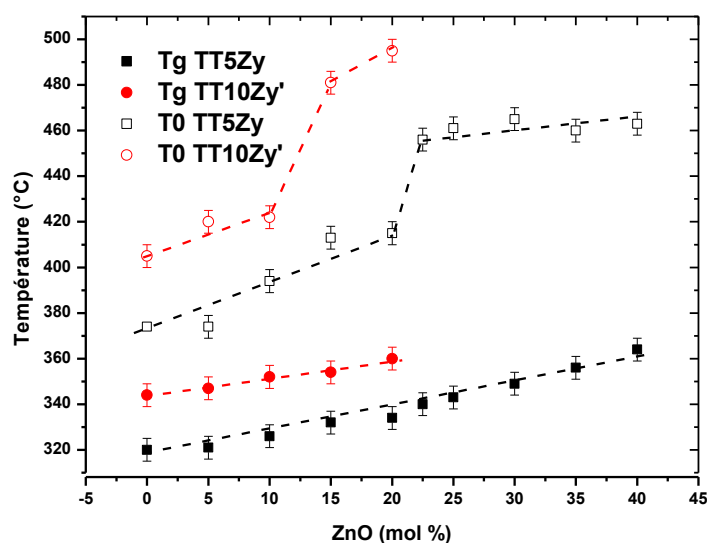


Figure III- 6. Evolution de T_g et T_0 pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.

La température de transition vitreuse T_g augmente aussi d'environ 20°C en fonction de l'ajout de TiO_2 pour une composition en ZnO constante. L'augmentation de T_g lors de l'incorporation de TiO_2 dans le réseau, a été mise en évidence auparavant [SAB 97], celle-ci a été expliquée par le fait que les ponts Te-O-Te sont remplacés par les ponts Ti-O-Te plus rigides ce qui renforce le réseau vitreux. Ces résultats sont en accord avec les travaux récents de M. Udovic et al [UDO 09] lors de l'étude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ où il a conclu que la substitution des ponts Te-O-Te par Te-O-M , où M est un cation de valence 3, 4 ou plus, peut augmenter la résistance thermique et mécanique des verres tellurites.

La température de transition vitreuse est un paramètre sensible à la modification de l'organisation du réseau vitreux, dépendant de la densité de recouvrement des liaisons covalentes, du nombre et de la longueur des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène. Lorsque le caractère ionique de la liaison entre l'oxygène et le cation diminue, la température de transition vitreuse augmente. Sur la base de ces considérations, l'augmentation de la température de transition vitreuse peut s'interpréter comme une augmentation de la réticulation du réseau assurée par les cations, et du caractère covalent des liaisons.

L'écart entre T_g et T_0 constitue un moyen simple pour évaluer la stabilité d'un verre. La stabilité thermique $\Delta T = T_0 - T_g$, est défini comme étant la résistance des verres à la dévitrification au cours d'un recuit (en particulier à proximité ou légèrement au-dessus de T_g). L'évolution de la stabilité thermique en fonction de l'ajout de ZnO dans les deux séries de verres est montrée sur la figure III-7. La stabilité thermique augmente en fonction de l'ajout

de ZnO dans les deux séries de verres, et montre une augmentation brutale à 25 et 15 mol % ZnO respectivement pour TT5Zy et TT10Zy'. Au-delà de ces compositions, la stabilité thermique reste presque constante. Pour la série TT5Zy, la composition qui représente la meilleure stabilité thermique est TT5Z25 (dans ce cas $T_g = 343 \pm 5$ et $T_0 = 461 \pm 5^\circ \text{C}$. $\Delta T = T_0 - T_g = 118 \pm 10^\circ \text{C}$). Pour la ligne TT10Zy', la composition TT10Z20 présente la meilleure stabilité thermique ($T_g = 360 \pm 5$ et $T_0 = 495 \pm 5^\circ \text{C}$. $\Delta T = T_0 - T_g = 135 \pm 10^\circ \text{C}$).

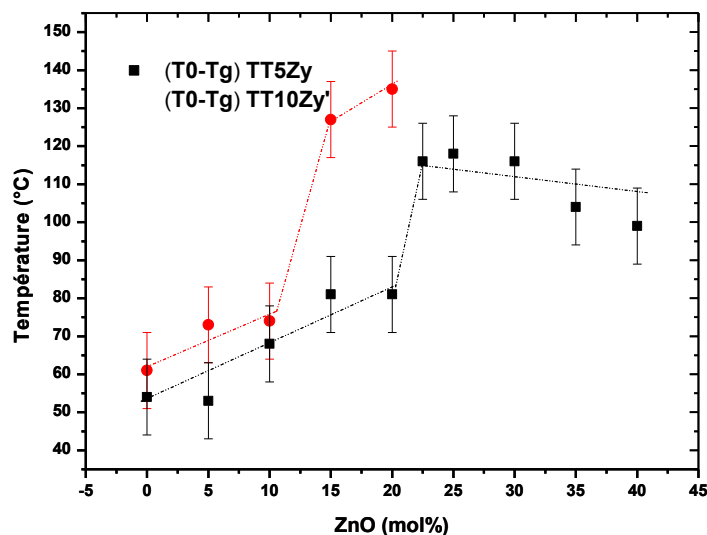


Figure III- 7. Evolution de $(T_0 - T_g)$ pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.

L'accroissement du critère de stabilité du verre ($T_0 - T_g$) pour un taux croissant en TiO_2 est également mis en évidence (figure III-7). Donc l'ajout de TiO_2 et de ZnO contribue fortement à l'augmentation de la stabilité thermique des verres. Cette augmentation est, probablement, le reflet d'un renforcement de la structure. La création d'un réseau à caractère plus covalent doit être favorisée par la formation progressive de liens entre les chaînes de tellure et les entités polyédriques de titane ou de zinc. Ceci est en accord avec les distances interatomiques Ti-O et Zn-O qui sont assez proches de la distance moyenne Te-O, ($d_{\text{Ti-O}} = 1,953 \text{ \AA}$ dans la phase TiTe_3O_8 [NOG 03], $d_{\text{Zn-O}} = 1,981 \pm 0,017 \text{ \AA}$ pour le verre TZ20 [THO 13] et permet donc la substitution dans le réseau de tellure. Nous développerons ce point lors de l'étude structurale de ces composés.

Tableau III- 1. : Masse volumique, température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_0 , température de cristallisation T_c et la stabilité thermique T_0-T_g des verres synthétisés au sein du système TTZ.

Composition (% mol) TTZ	Masse volumique (g/cm ³) $\pm 0,01$	T_g (°C) ± 5	T_0 (°C) ± 5	T_c (°C) ± 5	T_0-T_g (°C) ± 10
95-0-5	5,22	307	343	346	36
90-0-10	5,20	309	356	360	47
85-0-15	5,19	312	359	365	47
80-0-20	5,17	318	374	380	55
75-0-25	5,23	323	386	396	63
70-0-30	5,26	327	414	423	87
65-0-35	5,25	333	411	424	78
60-0-40	5,11	339	420	424	81
55-0-45	5,13	352	423	432	71
92,5-2,5-5	5,45	314	356	365	41
87,5-2,5-10	5,50	322	381	394	59
82,5-2,5-15	5,45	321	382	395	61
77,5-2,5-20	5,35	326	396	411	70
72,5-2,5-25	5,30	331	410	432	79
67,5-2,5-30	5,21	338	430	453	92
62,5-2,5-35	5,20	346	432	451	86
57,5-2,5-40	4,95	352	445	458	93
52,5-2,5-45	5,02	359	439	447	80
47,5-2,5-50	5,19	375	446	451	71
90-5-5	5,54	321	374	385	53
85-5-10	5,49	326	394	402	68
80-5-15	5,47	332	413	422	81
72,5-5-17,5	5,47	333	415	426	82
75-5-20	5,45	334	415	424	81
72,5-5-22,5	5,44	340	459	490	116
70-5-25	5,44	343	461	501	118
65-5-30	5,42	349	456	474	116
60-5-35	5,40	356	460	487	104
55-5-40	5,37	364	463	471	99
50-5-45	5,01	370	452	457	82
85-10-5	5,43	347	420	432	73
80-10-10	5,42	352	422	442	74
75-10-15	5,41	354	495	500	127
70-10-20	5,39	360	495	510	135
80-15-5	5,17	368	451	474	83
97,5-2,5-0	5,19	313	339	342	26
95-5-0	5,09	320	374	378	54
90-10-0	5,02	344	405	415	61
85-15-0	4,85	368	438	463	70
75-15-10	4,81	354	460	470	106
82-18-0	4,82	377	462	471	84

I-2-4. Etude de la cristallisation des échantillons vitreux

L'étude de la cristallisation des verres est riche en information structurale car le premier composé qui apparaît lors de la cristallisation possède à priori des fragments structuraux proches de ceux du verre. Pour suivre la cristallisation et identifier la/les phase(s) qui cristallisent lors du chauffage des échantillons vitreux, quelques échantillons ont été choisis et étudiés par thermodiffraction des rayons X et les résultats ont été interprétés en s'appuyant sur les données d'analyse thermique DSC préalablement déterminées. A titre d'exemple, le diagramme de diffraction des rayons X du verre de composition TT10Z5 est présenté sur la figure III-8. Les résultats des identifications des raies pour les compositions vitreuses étudiées sont rassemblés dans le tableau III-2.

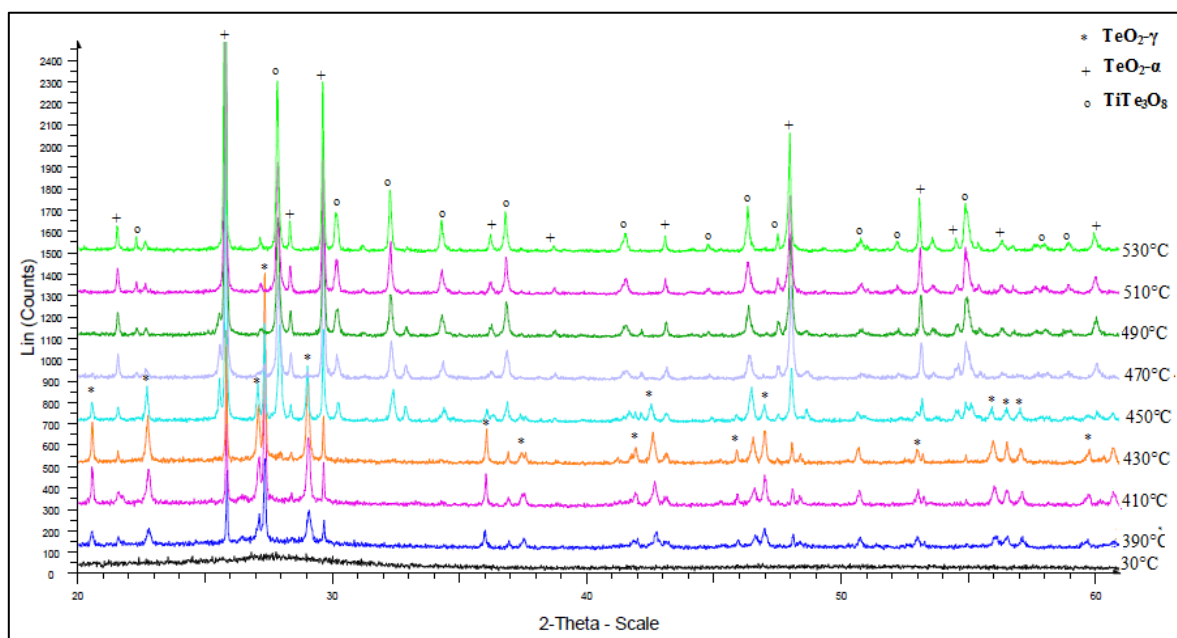


Figure III- 8. Thermodiffractogramme du verre de composition TT10Z5 lors de la cristallisation.

Tableau III- 2. Compositions et phases cristallines observées par thermo-diffraction des rayons X de quelques échantillons vitreux appartenant au système ternaire TTZ.

Composition (% molaire)			Phases cristallisées observées par DRX
TeO ₂	TiO ₂	ZnO	
82	18	0	
85	5	10	
65	5	30	
85	10	5	
70	10	20	

▪ *Echantillon de composition TT18Z0*

D'après le diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température, la cristallisation de la variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ apparaît vers 420°C . Des pics de diffraction appartenant à la phase TiTe_3O_8 apparaissent vers 430°C . Ceci est confirmé par la courbe DSC du verre de cette composition qui montre l'existence de deux pics exothermiques consécutifs à 440 et 470°C (figure III-9) qui sont attribués a priori à la cristallisation de ces deux phases cristallines à partir du verre. Ces températures sont légèrement supérieures à celles observées par DRX, ce qui s'explique simplement par le fait que les mesures DSC sont des mesures dynamiques alors que les mesures par diffraction des RX nécessitent des temps de palier aux différentes températures, avant l'acquisition des diffractogrammes.

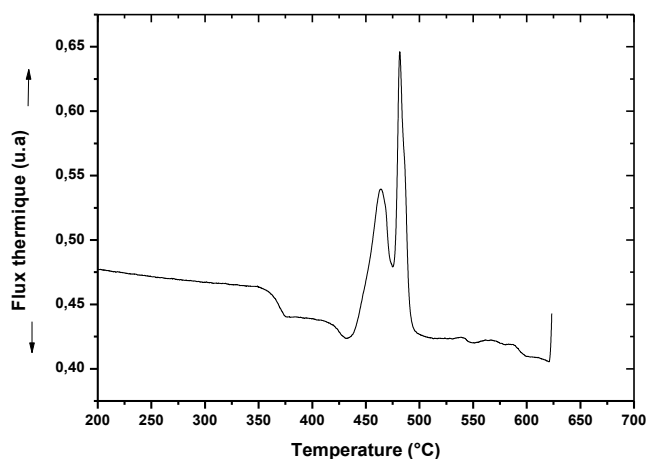


Figure III- 9. Courbe DSC du verre de composition TT18Z0.

▪ *Echantillon de composition TT5Z10:*

L'étude par DRX de ce verre montre l'apparition des raies de diffraction correspondantes à la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ à 390°C . Des faibles raies de diffraction caractéristiques de la phase ZnTeO_3 ont été détectées vers 420°C . A partir de 440°C , l'intensité des raies de diffraction de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ diminue en faveur de celles caractéristiques de la variété α . De ce fait, nous pouvons conclure que la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ se transforme en partie en la variété stable α avec la température croissante. En regardant la courbe DSC de ce verre (figure III-4), nous observons l'apparition du premier pic à 392°C , attribué à la cristallisation de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ puis, l'épaule sur la courbe DSC à 442°C peut être relié à la cristallisation de la phase ZnTeO_3 . Enfin, le pic vers 480°C doit être attribué à la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

▪ *Echantillon de composition TT5Z30*

Contrairement aux verres plus riches en TeO_2 , d'après la DRX en fonction de la température de ce verre nous ne voyons pas apparaître la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ mais enregistrons des pics de diffraction de la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ avec quelques pics caractéristiques de la phase ZnTeO_3 à $T = 430^\circ\text{C}$. Ceci se traduit par un large pic à $T = 455^\circ\text{C}$ sur la courbe DSC de ce verre (figure III-4). Ce comportement a été observé par Akihiko et al. [AKI 01] pour le verre de composition $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{ZnO}$ où ces deux phases cristallisent simultanément, quelques raies attribuées à $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ont été également détectées.

▪ *Echantillon de composition TT10Z5*

Ce verre présente une teneur assez élevée en TeO_2 , nous enregistrons donc par DRX les raies caractéristiques de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ à $T = 390^\circ\text{C}$ (figure III-11). La cristallisation de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ au détriment de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ commence à $T = 450^\circ\text{C}$, à cette température aussi apparaissent des raies relatives à la phase TiTe_3O_8 . Ceci se traduit par un pic exothermique vers $T = 408^\circ\text{C}$ sur la courbe DSC à la figure III-5 relatif probablement à la cristallisation de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, le pic dédoublé traduisant la cristallisation de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et TiTe_3O_8 .

▪ *Echantillon de composition TT10Z20*

L'étude par DRX révèle la cristallisation d'une petite quantité de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ à $T = 420^\circ\text{C}$. Des pics relatifs à la phase TiTe_3O_8 apparaissent à $T = 430^\circ\text{C}$ accompagnés de faibles pics appartenant à la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ qui apparaissent à $T = 450^\circ\text{C}$. Sur la courbe DSC (figure III-5), un épaulement apparaît vers 435°C qui peut être attribuée à la cristallisation de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, suivi d'un pic exothermique très intense à $T = 480^\circ\text{C}$ qui doit probablement être dû à la cristallisation simultanée de la phase TiTe_3O_8 avec un peu de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$.

Quelle que soit la composition du verre et en particulier les plus riches en TeO_2 , la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ se forme toujours en premier lieu. Ceci est en accord avec les études précédentes qui montrent que cette dernière est la variété polymorphique la plus proche de la structure du verre pur de tellure [CHA 00]. Notons que l'analyse par thermodiffraction des Rayons X de ces échantillons vitreux n'a pas mis en évidence l'existence d'une nouvelle phase pour les compositions étudiées.

I-3. Etude structurale

L'étude structurale des verres reste toujours quelque chose de complexe en raison de leur caractère par nature désordonné. Dans cette étude, l'approche structurale sera menée par

spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge. La complémentarité de ces deux techniques étant nécessaire pour collecter un maximum d'informations concernant l'ordre local du verre.

I-3-1. Approche par spectroscopie de diffusion Raman

L'allure des spectres de diffusion Raman des verres à base de TeO_2 est modifiée par l'ajout de l'oxyde modificateur. En effet, le spectre du verre de composition TeO_2 pur comporte deux bandes principales (voir chapitre I), dont la plus intense est située à 658 cm^{-1} et présente un épaulement vers 728 cm^{-1} attribués à la vibration d'élongation de la liaison Te-O respectivement dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 . Située à 450 cm^{-1} , se trouve la bande correspondante aux vibrations des ponts Te-O-Te symétriques et asymétriques caractéristiques de la réticulation du verre.

De nombreux travaux faisant appel à différentes techniques (Spectroscopie de diffusion Raman, EXAFS, RMN Te..) ont été réalisés sur les verres à base d'oxyde de tellure [BER 94, OSA 92, ROS 93, YAM 94, SEK 94]. Ils visaient pour l'essentiel à cerner l'influence de l'ajout d'un modificateur sur l'ordre local dans les verres. L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire qu'ils sont constitués d'entités de type TeO_4 et/ou TeO_{3+1} et/ou TeO_3 dont la proportion varie en fonction de la quantité et la nature de l'oxyde modificateur ajouté. Globalement les ajouts entraînent une dépolymérisation du verre, c'est à dire une transformation des entités TeO_4 en entités TeO_3 . Certains modificateurs (B_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 ...) laissent l'environnement des atomes de tellure inchangé. Dans cette étude, l'arrangement structural des verres du système TeO_2 - TiO_2 - ZnO est étudié par spectroscopie de diffusion Raman et l'environnement de l'atome de tellure sera étudié en fonction de l'ajout de Zinc au verre du système binaire TeO_2 - TiO_2 .

Le dioxyde de titane a peu d'influence sur le spectre de diffusion Raman du verre tellurite (figure III-10). Les spectres Raman de diffusion des verres TT5Z10 et TT10Z10 sont identiques, seule une faible augmentation de l'intensité de la bande à 650 cm^{-1} est observée. Donc, dans cette partie nous allons présenter uniquement les résultats pour les verres de la série TT5Zy. De plus, cette dernière contient une plus large gamme de composition (teneur en ZnO varie de 10 à 35 mol %), donc l'étude en fonction de ZnO sera plus objective.

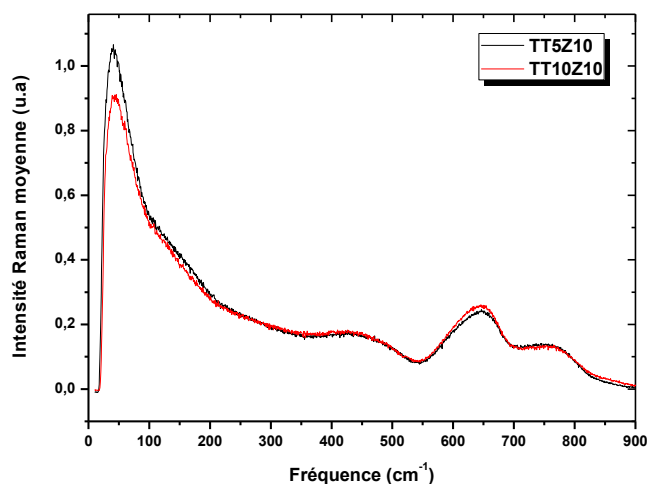


Figure III- 10. Spectre Raman des verres TT5Z10 et TT10Z10.

Les spectres de diffusion Raman des verres TT5Zy sont présentés sur la figure III-11. Pour ce travail tous les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à l’ambiante et acquis dans les mêmes conditions (configuration triple, T1800; $\lambda=514.532$ nm, puissance laser ~ 10 mW pour ne pas endommager l’échantillon, temps d’acquisition 10s x2, région spectrale 10-1000 cm^{-1} , objectif x50LWD). Ces spectres ont été ensuite moyennés sur l’intensité intégrée de l’ensemble du spectre.

Globalement l’allure des spectres semble peu affectée par l’introduction progressive de ZnO. Chaque spectre est formé de deux bandes centrées à 450 cm^{-1} , 640 cm^{-1} et un épaulement vers 750 cm^{-1} . Afin d’avoir une approche plus quantitative des spectres obtenus, une décomposition des spectres en différentes composantes individuelles a été effectuée.

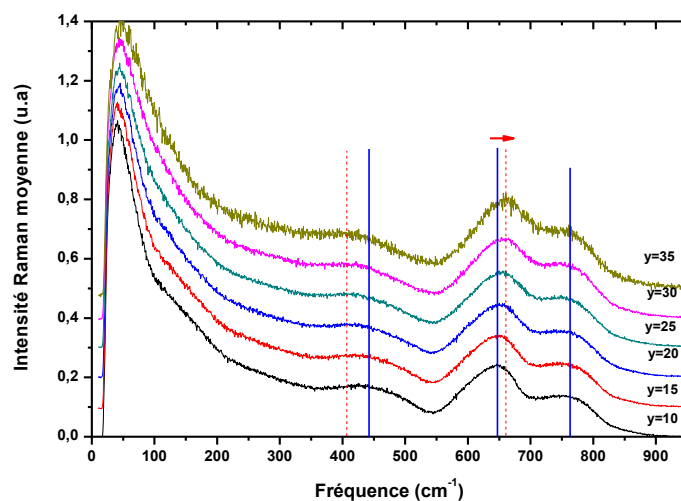


Figure III- 11. Spectres de diffusion Raman enregistrés à l'ambiante des verres de composition TT5Zy (y = 10, 15, 20, 25, 30 et 35). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

La discussion portera surtout sur la gamme spectrale 400-800 cm^{-1} . Néanmoins, l'ensemble de la gamme spectrale a été décomposé pour reproduire correctement les données expérimentales. Les décompositions ont été effectuées à l'aide du logiciel Focus [SOU]. La figure III-12, représente un exemple du spectre de diffusion Raman décomposé du verre TT5Z10 dans toute la gamme spectrale.

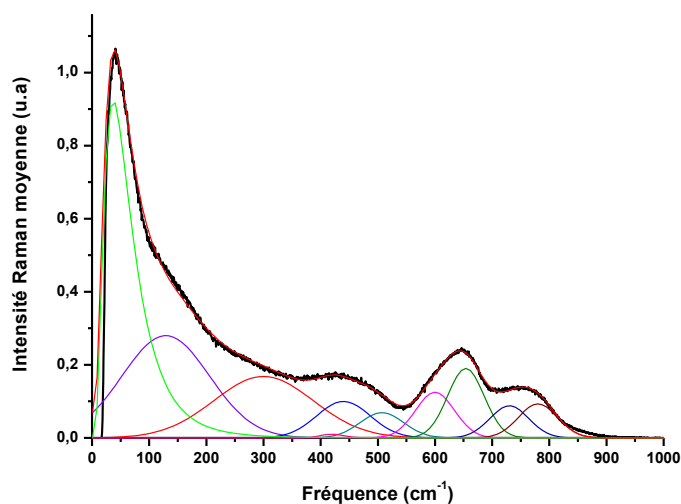


Figure III- 12. Exemple d'un spectre de diffusion Raman décomposé du verre TT5Z10.

Dans la région des faibles fréquences [$10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$] le pic Boson a été simulé par une loi de type Log normal, cette bande est située à $37 \pm 2,5\text{ cm}^{-1}$, deux fonctions gaussiennes ont été localisées à $129 \pm 2,5$, $300 \pm 2,5\text{ cm}^{-1}$.

Pour une reproduction correcte (d'un point de vue nombre et positions des fonctions utilisées) des spectres de diffusion Raman des verres TTZ dans la région moyenne et haute fréquence [$400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$], nous nous sommes référés à la littérature et en particulier aux spectres de diffusion Raman des phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et Ti_2TeO_3 [LIN 10a]. Ces deux dernières ont été utilisées car elles sont formées par les différentes entités de base caractéristiques qui peuvent être présentes dans un verre de tellurite, à savoir, TeO_4 et TeO_3 respectivement. Nous nous appuyons aussi sur nos connaissances de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (voir chapitre I).

Notons que durant toutes les décompositions, compte tenu de la largeur des bandes, les largeurs à mi-hauteurs ainsi que les fréquences ont été contraintes pour toutes les fonctions en-dessous de 550 cm^{-1} , pour les autres oscillateurs, seules les largeurs à mi-hauteur ont été contraintes, pour une meilleure reproduction des spectres.

Cette région du spectre de diffusion Raman [$400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$] a été reproduite par 7 oscillateurs gaussiens nommés H, I, J, K, L, M et N. Les spectres de diffusion Raman décomposés des verres TT5Zy dans cette région sont présentés sur la figure III-13. Les fréquences correspondantes et les attributions sont listées dans le tableau III-3.

Tableau III- 3. Fréquences et attributions des bandes Raman observées pour les verres du système TTZ.

Fréquence (cm^{-1}) ($\pm 2,5$)	Attribution
H (410 cm^{-1})	Etirement des ponts Te-O-Zn et /ou Zn-O-Zn
I (440 cm^{-1})	Etirement des ponts symétriques Te-O-Te
J (505 cm^{-1})	Etirement des ponts asymétriques Te-O-Te
K (600 cm^{-1})	Etirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO_4
L (650 cm^{-1})	Etirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 .
M (725 cm^{-1})	Etirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO_3
N (780 cm^{-1})	Etirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO_4

Donc chacune des deux bandes des spectres du verre TTZ peut être décomposée en deux oscillateurs. Les composants de la bande située à $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ (oscillateurs I ($440 \pm 2,5\text{ cm}^{-1}$) et J ($505 \pm 2,5\text{ cm}^{-1}$)) peuvent être associés à deux types de ponts Te-O-Te: l'un, intense, de fréquence 440 cm^{-1} , correspondant au ponts symétriques Te-O-Te typique de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, (oscillateur I) alors que l'autre, d'intensité plus faible (oscillateur J), correspond aux ponts

plutôt asymétriques, typiques des composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. L'ajout d'un oscillateur supplémentaire H (410 cm^{-1}), était nécessaire pour une bonne reproduction des spectres de diffusion Raman de ces verres. Nous détaillons la raison de l'ajout de cet oscillateur dans le paragraphe suivant.

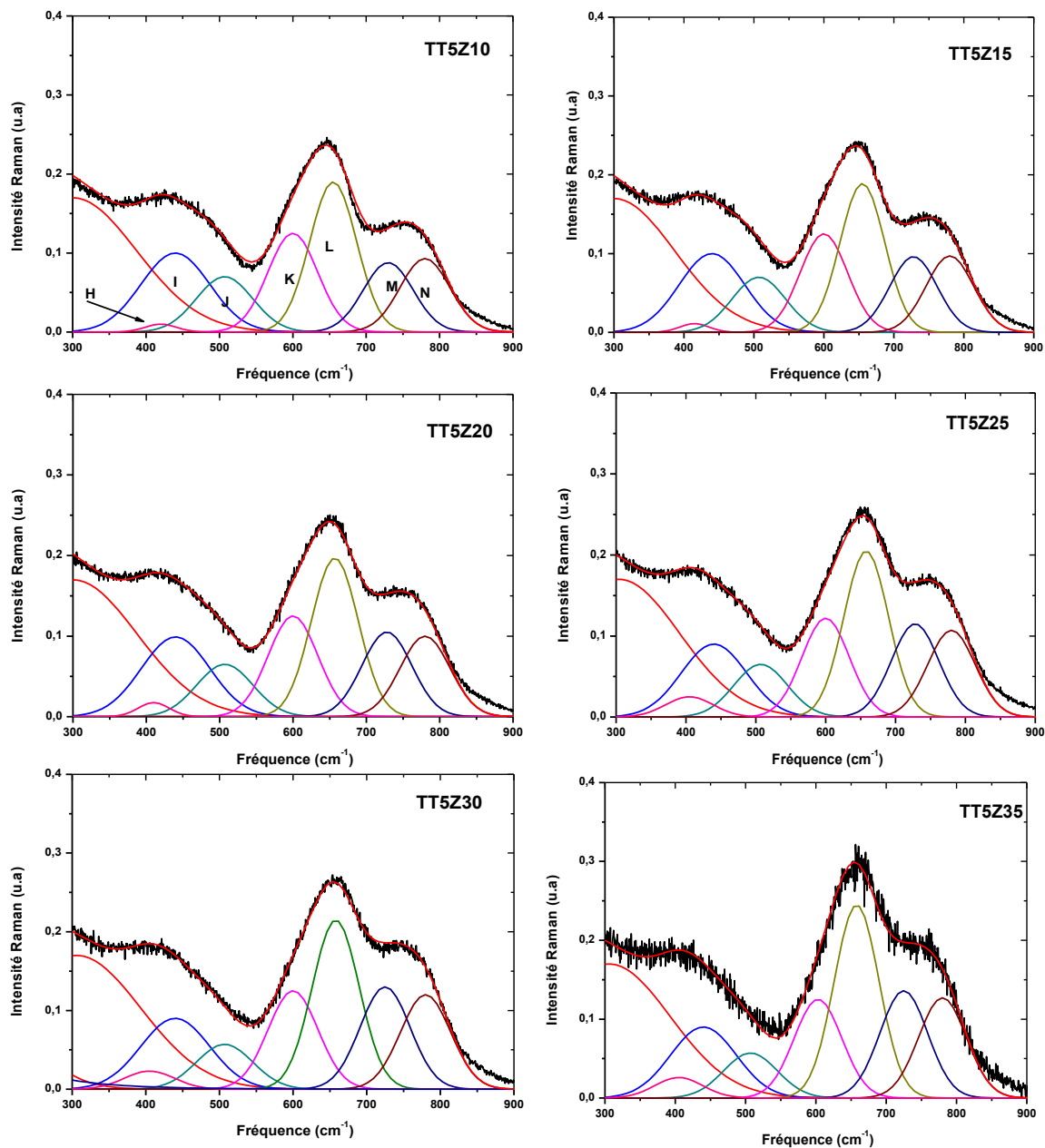


Figure III- 13. Spectres de diffusion Raman décomposés des verres TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 mol %). La courbe en noir représente le spectre de diffusion Raman expérimental normalisé et les courbes H, I, J, K, L, M et N correspondent aux gaussiennes utilisées pour reconstruire le spectre.

Focalisons d'abord notre attention sur la région des moyennes fréquences ($400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$), région caractéristique de la vibration des ponts Te-O-Te . Nous remarquons qu'au fur et à mesure de l'ajout de ZnO , la bande H ($410 \pm 5\text{ cm}^{-1}$) augmente en intensité, par contre les

intensités des deux bandes I et J diminuent. L'évolution des intensités des bandes H, I et J en fonction de la teneur croissante en ZnO (pourcentage molaire) est montré sur la figure III-14. Nous remarquons que la décroissance de l'intensité de la bande J, responsable de la vibration des ponts Te-O-Te asymétriques, n'est pas linéaire en fonction de l'ajout de ZnO, elle montre un changement de pente vers 20 mol % en ZnO. La diminution en intensité de cette bande (J) est compensée par l'apparition de la bande (H) dont l'intensité augmente et montre une discontinuité comme pour la bande J donnant naissance à deux régimes (avant et après 20 % en ZnO). Cette discontinuité se produit presque à la même concentration molaire en ZnO que la discontinuité observée pour la température de transition vitreuse (paragraphe I-2.2). Alors que l'intensité de la bande (I) caractéristique de la vibration symétrique des ponts Te-O-Te semble être constante en fonction de l'ajout de ZnO, donc ces ponts semblent peu affectés par l'introduction de ZnO. Il semble donc que l'introduction de ZnO engendre la destruction des ponts asymétriques Te-O-Te formés par des liaisons courtes ($d_{\text{Te-O}}=1,86 \text{ \AA}$) et des liaisons longues ($d_{\text{Te-O}}=2,20 \text{ \AA}$).

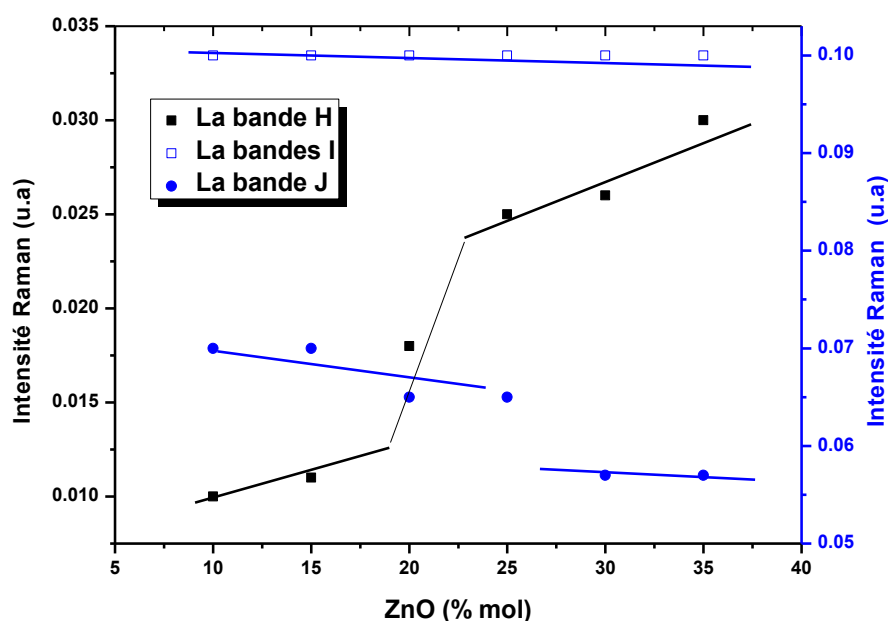


Figure III- 14. Evolution de l'intensité Raman des 3 modes de vibration caractéristiques des ponts Te-O-Te symétriques (I) et asymétriques (J) et des ponts Te-O-Zn et/ ou Zn-O-Zn (H) pour les verres TT5Zy.

L'augmentation de l'intensité de la bande H indique la formation de nouveaux ponts car, d'après la bibliographie, la fréquence de cette bande correspond à la fréquence de vibration des ponts Zn-O-Zn [MOH 10, GAA 09]. Donc la formation de ponts Zn-O-Zn et/ou Te-O-Zn semble probable dans nos verres surtout pour des teneurs élevées en ZnO (concentration molaire en ZnO supérieure à 20 %). Cette hypothèse semble logique puisque

les longueurs des liaisons Zn-O et Te-O sont au même ordre de grandeurs 1,94-1,98 Å. Donc ces deux liaisons peuvent former des ponts mixtes et assez symétriques. De plus, cela semble cohérent avec les travaux récents de Thorbahn et al [THO 13] qui ont permis de déterminer les différentes distances interatomiques moyennes et les nombres de coordinence des cations pour les verres du binaire TeO₂-ZnO (voir chapitre I). Il semble donc que l'introduction du ZnO au réseau de verre tellurite engendre la destruction des ponts asymétriques dans un premier temps et puis cet oxyde vient reformer de nouveaux ponts Zn-O-Zn et/ou Zn-O-Te pour les concentrations en ZnO supérieure à 20 % molaire. En effet, la formation des ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn peut compenser la perte de connectivité dans la structure provoquée par la destruction des ponts asymétriques Te-O-Te suite à l'introduction de ZnO.

En ce qui concerne la région des plus hautes fréquences [550-800 cm⁻¹], la bande dominante située à 640 cm⁻¹, qui indique la présence de liaisons Te-O terminales dans le polyèdre TeO₄ (caractéristiques de TeO₂-α et TeO₂-γ), peut être décomposée en deux oscillateurs (K (600±2,5 cm⁻¹) et L (650±2,5 cm⁻¹)). L'épaule centrée à 750 cm⁻¹ peut être aussi décomposée en deux oscillateurs M et N localisés à 725±2,5 et 780±2,5 cm⁻¹, respectivement. Le premier (M) indique la présence des liaisons terminales Te-O des entités isolées TeO₃ (caractéristiques de la phase Tl₂TeO₃). Le deuxième oscillateur (N) indique la présence des liaisons terminales relatives aux polyèdres TeO₄ caractéristiques de TeO₂-γ. Les attributions de ces bandes sont rassemblées dans le tableau III-3.

L'analyse complète de l'évolution de ces bandes dans cette région spectrale sera plus pertinente en étudiant l'évolution du rapport TeO₃/TeO₄, qui représente le degré de dépolymérisation des verres que l'intensité de chaque bande seule puisque certaines contributions sont présentes aux mêmes fréquences. Ce rapport peut être représenté par le rapport des intensités suivant $(I_M + I_L) / (I_L + I_M + I_N)$. Son évolution en fonction de la teneur croissante en ZnO pour le verre TT5Zy est montrée sur la figure III-15.

Il semble que ce rapport augmente légèrement avec l'augmentation de ZnO dans la composition du verre. En effet, l'oxyde de zinc favorise la transformation des entités TeO₄ en TeO₃, ceci est en accord avec la diminution de l'intensité de la bande J caractéristique des vibrations d'élongations antisymétriques des ponts Te-O-Te. Cependant, il apparaît que la transformation des entités TeO₄ en TeO₃ dans ce ternaire en fonction de la teneur en ZnO est beaucoup moins accentuée que celle observée pour le verre du binaire (100-x)TeO₂-yZnO ou y = 10, 20, 30 et 40 % mol [SEK 94] ou pour les tellurites d'alcalins TeO₂-M₂O (tel que M = Na, Cs, K...) [SEK 92].

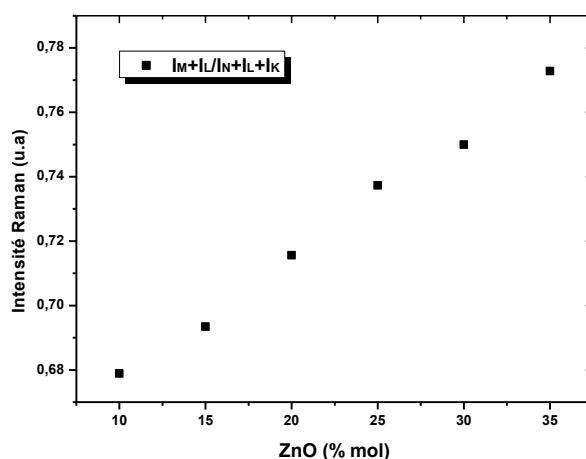


Figure III- 15. Evolution du rapport des intensités $(I_M+I_L)/(I_N+I_L+I_K)$ en fonction de l'ajout de ZnO pour la série du verre TT5Zy.

En résumé, l'étude par spectroscopie de diffusion Raman des verres du ternaire TT5Zy révèle une légère dépolymérisation du réseau vitreux. La destruction des ponts Te-O-Te semble être compensée par la formation de nouveaux ponts Zn-O-Te et/ou Zn-O-Zn. L'oxyde de zinc semble donc avoir un effet double sur la structure du verre. Néanmoins, d'autres techniques d'analyse à d'autres échelles moins locales seront utiles pour évaluer le rôle du cation (Zn^{2+}) sur l'arrangement structural et par conséquent sur les propriétés des verres.

Nous notons enfin que le décalage de la bande L située à 650 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences avec la teneur croissante en ZnO (figure III-11) peut traduire une augmentation de la constante de force k de la liaison Te-O sachant que la masse réduite μ du système composé des atomes Te et O est inchangée. Considérant un oscillateur harmonique, il est en effet connu que la pulsation ω relative à une vibration (celle associée à la liaison Te-O), peut se mettre sous la forme :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{(Equation III-1)}$$

Donc un tel décalage de la bande Raman situé à 650 cm^{-1} peut être corrélé à une augmentation du caractère covalent de la liaison Te-O dans le verre.

I-3.2. Approche par réflectivité spéculaire Infrarouge

Dans cette étude, parallèlement à la spectroscopie de diffusion Raman, la réflectivité spéculaire IR a été utilisée dans le but de compléter l'étude sur la structure des verres à l'échelle microscopique.

La figure III-16 montre les spectres de réflectivité infrarouge bruts de verres TT5Zy, ces spectres sont dominés par deux bandes principales correspondantes aux fréquences suivantes : 270 et 650 cm^{-1} . La bande vers 270 cm^{-1} peut être attribuée au mouvement couplé élongation-déformation des chaînes formées des ponts Te-O-Te [GUI 12]. Il est à noter que cette bande (270 cm^{-1}) n'apparaît pas sur le spectre de diffusion Raman. La bande à 650 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration du type « stretching » des liaisons Te-O non-terminales dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 .

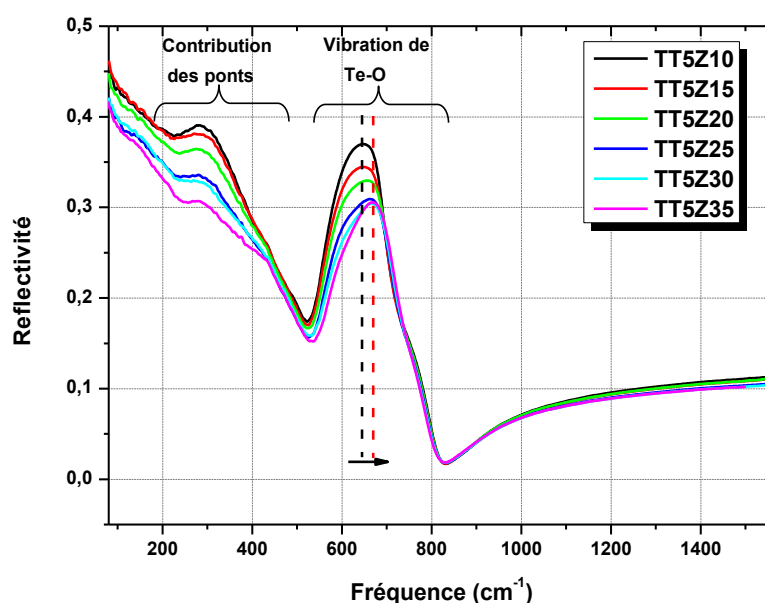


Figure III- 16. Spectres de réflectivité infrarouge des verres TT5Zy. La flèche repère le décalage de 650 à 670 cm^{-1} , du maximum d'intensité de la bande de vibration en fonction de la teneur croissante en ZnO.

La substitution progressive de TeO_2 par ZnO engendre une diminution de l'intensité des bandes situées à 270 cm^{-1} . La bande centrée vers 650 cm^{-1} pour TT5Z10 voit son intensité diminuer, son maximum est déplacé en fonction de la concentration en ZnO de 650 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (figure III-16). Nous retrouvons ainsi le même comportement que celui déjà mis en évidence plus haut par spectroscopie de diffusion Raman (voir figure III-11) et qui est attribué au changement de la longueur et/ la nature de la liaison Te-O avec l'ajout de ZnO.

Les modes longitudinaux optiques (LO) et transverses optiques (TO) sont extraits à partir des données de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction déterminés à partir des données de réflectivité infrarouge spéculaire après transformation de Kramers-Kronig (voir chapitre II). Rappelons que les positions (les fréquences) des modes LO sont déterminées par les maxima dans la courbe de $-\text{Im}(1/\epsilon)$ en fonction de la fréquence de la

lumière incidente. De même, les pics sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ'' en fonction de la fréquence de la lumière incidente déterminent les modes TO.

Dans les matériaux isotropes comme un verre dans notre cas, les modes longitudinaux optiques sont ceux où le champ électrique moyen E est parallèle à la direction de périodicité de l'onde. Les modes transverses constituent la série complémentaire où le champ électrique moyen E est perpendiculaire à la direction de périodicité de l'onde.

La figure III-17 montre les courbes de $-\text{Im}(1/\epsilon)$ et de ϵ'' dont les maxima correspondent respectivement aux modes LO et TO pour les verres des compositions TT5Zy. Les modes LO sont dominés par deux bandes centrées initialement à 450 et 780 cm^{-1} respectivement, et un épaulement vers 220 cm^{-1} qui apparaît surtout pour les compositions riches en ZnO. Les modes TO présentent deux bandes situées respectivement vers 318 et 670 cm^{-1} et un épaulement vers 180 cm^{-1} .

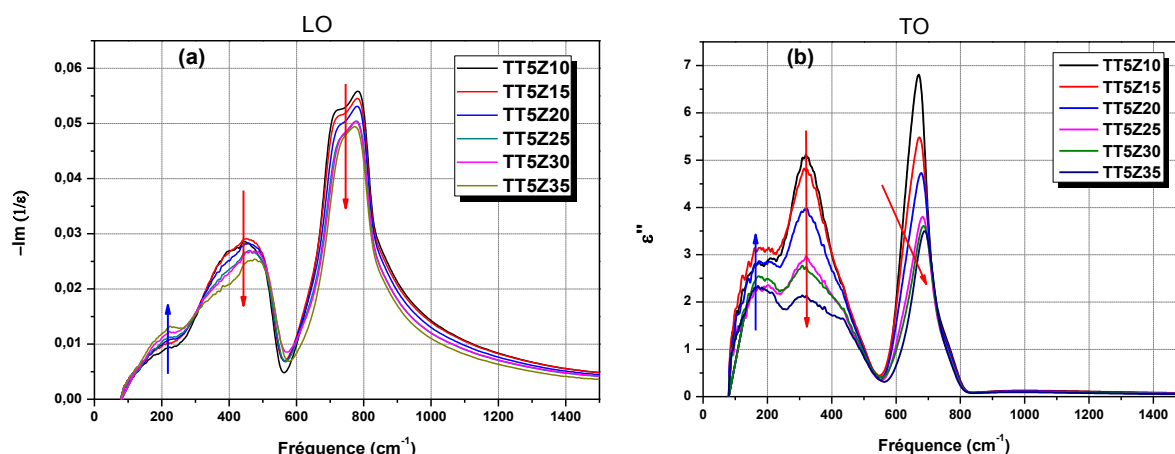


Figure III- 17. Modes longitudinaux optiques LO (a) et transverses optiques TO (b) des verres de la série TT5Zy

La superposition des spectres de diffusion Raman et des spectres de réflectivité IR avec les modes TO et LO, pour TT5Z20 (figure III-18) montre une correspondance des bandes de modes LO (450 et 740 cm^{-1}) avec les bandes Raman. En effet, la bande située près de 450 cm^{-1} sur le spectre des modes LO est assignée à la vibration des ponts asymétriques Te-O-Te et celle située à 780 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons Te-O les plus courtes dans le polyèdre TeO_4 .

La bande située vers 665 cm^{-1} sur le spectre des modes TO est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O appartenant aux polyèdres TeO_4 , la bande TO vers 318 cm^{-1} peut être analogue de la bande qui apparaît sur le spectre de réflectivité IR vers 270 cm^{-1} dans

ce cas, cette bande est attribuée au mouvement couplé élongation-déformation des chaînes de Te-O-Te.

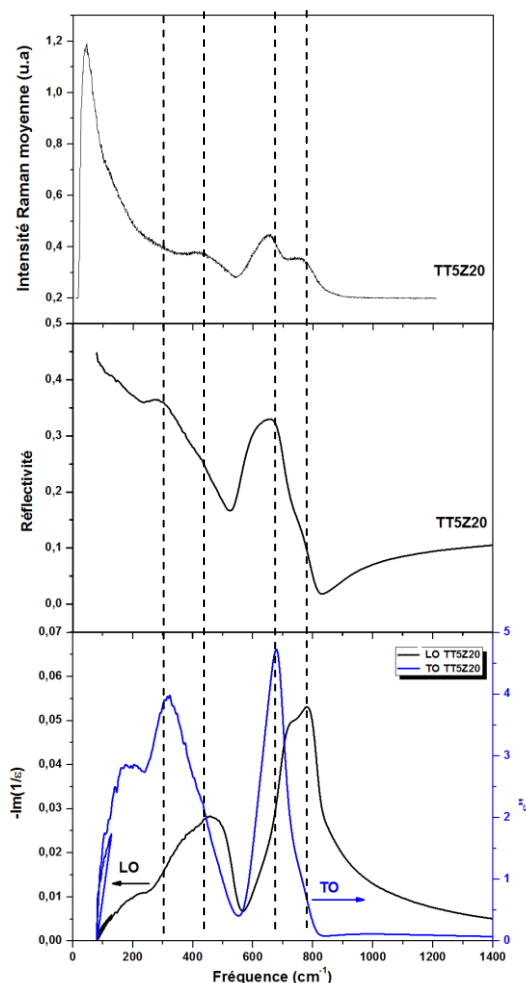


Figure III- 18. Superposition des spectres de diffusion Raman, réflectivité infrarouge et les modes LO (en noir) et TO (en bleu) du verre de composition TT5Z20.

A partir des modes LO et TO, des informations sur la nature des liaisons sont obtenues. En effet, d'après la littérature, l'éclatement des modes LO-TO dans la région de vibrations d'élongations des liaisons Te-O, dans notre cas le couple de bandes 677 (TO)-778 (LO) (bande responsable de l'élongation de la liaison terminales Te-O), renseigne sur la nature de la liaison Te-O. Cet éclatement est appelé « LO-TO splitting ». D'après Almeida [ALM 92, MON 11], l'augmentation de cet éclatement LO-TO indique une augmentation du caractère ionique des liaisons dans les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$. Donc pour la série TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35), la valeur de l'éclatement LO-TO a été calculée pour chaque composition, par la différence entre les maxima des modes LO et TO situés à 670 et 780 cm^{-1} respectivement, et les valeurs sont résumées dans le tableau III-4. Cet éclatement, comme le montre la figure III-19, diminue avec l'ajout croissant de ZnO de 116 à 84 cm^{-1} .

D'après les travaux d'Almeida, ceci indique que le caractère ionique diminue et par conséquent le caractère covalent de la liaison Te-O augmente avec l'augmentation de la teneur en ZnO des verres TT5Zy.

Tableau III- 4. Fréquences des modes LO et TO et valeurs d'éclatement LO-TO pour les verres TT5Zy.

Mode	TT5Z10	TT5Z15	TT5Z20	TT5Z25	TT5ZZn30	TT5Z35
LO	781	779	778	778	777	774
TO	665	674	677	682	685	690
Eclatement LO-TO	116	105	101	96	92	84

Enfin, la décroissance de l'éclatement LO-TO peut être reliée de la diminution de la distance Te-O causée par la dépolymérisation du verre c'est-à-dire de la transformation des polyèdres TeO_4 en pyramide trigonal TeO_3 avec l'ajout de ZnO sachant que $\langle \text{Te-O} \rangle_{\text{TeO}_4} = 2,00 \text{ \AA}$ et $\langle \text{Te-O} \rangle_{\text{TeO}_3} = 1,87 \text{ \AA}$.

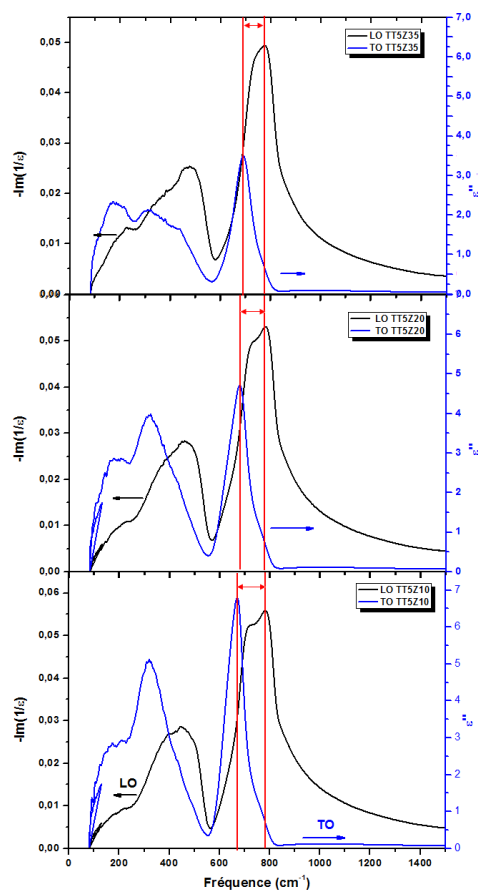


Figure III- 19. Courbes LO (en noir) et TO (en bleu) des verres TT5Z10, TT5Z20 et TT5Z35.

II. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

II-1. Domaine vitreux

La même démarche a été adoptée que pour le système ternaire TTZ étudié dans le précédent paragraphe. Trois types d'échantillons ont été synthétisés, des échantillons de faible masse (200 mg) pour la détermination du domaine vitreux, des échantillons massifs à partir de 2g de réactifs pour les caractérisations physiques et structurales et enfin des échantillons de 16g sous forme de barreaux pour les mesures mécaniques en température.

Le domaine vitreux a été déterminé pour les systèmes $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ par trempe du mélange (200 mg, fusion à 850°C pendant 30 minutes) dans la glace.

Dans ce travail nous avons choisi de garder les mêmes conditions de synthèse que celles pour le premier système ternaire TTZ afin de pouvoir comparer les résultats issus des études faites sur les deux systèmes ternaires. La limite de formation de verre pour la ligne du binaire $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ est 20 mol % en GeO_2 . L'augmentation de la teneur en GeO_2 plus de 20 mol % rend plus difficile l'obtention des échantillons de verre et ceci est dû à la haute température de fusion de GeO_2 ($T_{f(\text{GeO}_2)} = 1115^\circ\text{C}$) par rapport à celle de TeO_2 ($T_{f(\text{TeO}_2)} = 730^\circ\text{C}$). Notons que dans la littérature, le domaine vitreux pour la ligne du binaire $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ s'étend jusqu'à 80 mol % en GeO_2 mais dans des conditions expérimentales différentes (figure III-19-a) [MAT 05]. Dans notre cas nous souhaitons travailler dans un réseau tellurite et non germanate, c'est pourquoi cette contrainte liée aux températures d'élaboration n'était pas un obstacle à notre étude.

Le domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ (TGZ), est aussi large que celui du système TTZ (figure III-19.a). Aucune étude complète n'a été réalisée jusqu'à ce jour.

Des pastilles de verres ont été synthétisées à partir d'une masse de réactifs de 2g dans les mêmes conditions mais avec une trempe moins sévère (trempe à l'air sur une plaque préchauffée à 150°C). Deux séries de pastilles suivant les lignes à 5 et 10 mol % en GeO_2 avec les compositions TG5Zy et TG10Zy' avec $y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 et $y' = 5, 10, 15$ et 20 mol % respectivement ont été obtenues. Les verres préparés sont transparents avec une très faible teinte jaune qui s'éclaircit avec la teneur croissante en ZnO et GeO_2 (figure III-20.b).

Des barreaux de verre de masse 16g et de dimensions $55 \times 12 \times 2$ mm ont été aussi synthétisés au sein de ce système avec les compositions TG5Zy avec $y = 20$ et 25 mol %. Enfin, les pastilles et les barreaux ont été soigneusement polis.

Pour cette étude nous allons d'abord étudier les propriétés physiques (mesure de la masse volumique et analyse thermique) et structurales (par spectroscopie de diffusion Raman) des verres appartenant au système binaire $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{GeO}_2$. Ces derniers seront nommés dans la suite TGx.

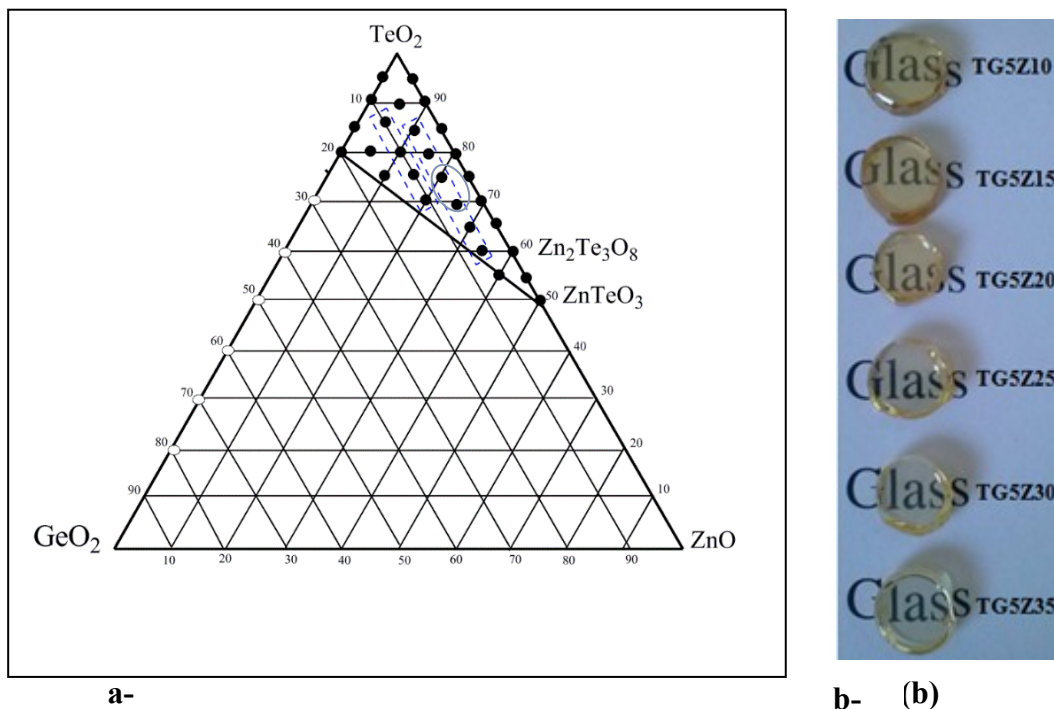


Figure III- 20.a- Domaine vitreux du système TGZ en fonction des conditions d'élaboration -Cercles noirs : 200mg, 850°C, 30 min, trempe sévère. -Cercles blancs : Travaux de Mattareli [MAT 05] : 800-1100 °C, 30 min, Trempe dans la glace.

b- Photographie des pastilles vitreuses de composition TG5Zy.

II-2. Caractérisations physiques

II-2-1. Mesure de la masse volumique

Les valeurs de la masse volumique pour tous les échantillons vitreux synthétisés sont listées dans le tableau III-5. En ce qui concerne le binaire TG, la masse volumique diminue de 5,55 à 5,34 g.cm⁻³ lorsque la concentration molaire en GeO₂ augmente de 5 à 20 mol %.

L'évolution de la masse volumique en fonction de la teneur croissante en ZnO pour les deux séries de verre TG5Zy et TG10Zy' est présentée sur la figure III-21.

La substitution de TeO_2 par ZnO a comme effet la diminution de la masse volumique des verres du système TGZ. Pour la série TG5Zy, la masse volumique diminue de 5,58 à 5,35 g.cm^{-3} lorsque la concentration molaire en ZnO augmente de 5 à 40 mol % et elle diminue de 5,48 à 5,41 lorsque ZnO augmente de 5 à 20 mol % pour la deuxième série TG10Zy'.

La diminution de la masse volumique suite à la substitution de TeO_2 par GeO_2 est essentiellement due à la faible masse molaire de l'atome de zinc et de germanium par rapport à celle du tellure ($m_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1} < m_{\text{Ge}} = 72,61 \text{ g.mol}^{-1} < m_{\text{Te}} = 127,6 \text{ g.mol}^{-1}$).

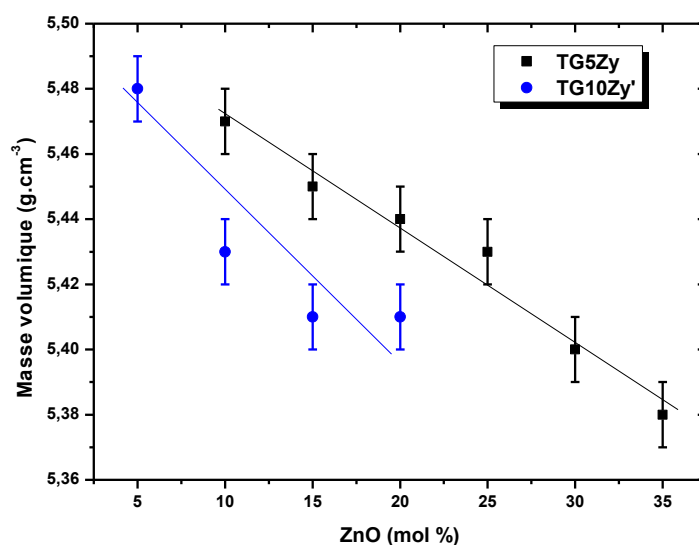


Figure III- 21. Evolution de la masse volumique en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy'.

II-2-2. Analyse thermique

Les résultats d'analyse thermique et les exigences quant à la stabilité du verre permettent de juger la qualité du verre. Les verres synthétisés au sein ce système, ont été analysés par DSC afin d'extraire les températures caractéristiques qui nous seront utiles pour juger la stabilité thermique des échantillons vitreux. Le tableau III-5 rassemble les valeurs des températures de transition vitreuses T_g , des températures de début de cristallisation T_0 des échantillons vitreux synthétisés dans le système ternaire TGZ.

Tout d'abord, intéressons-nous aux verres appartenant à ligne du binaire TGx, La figure III-22 montre que l'augmentation de la concentration en GeO_2 provoque l'augmentation linéaire de la température de transition vitreuse T_g et de la température de début de cristallisation T_0 .

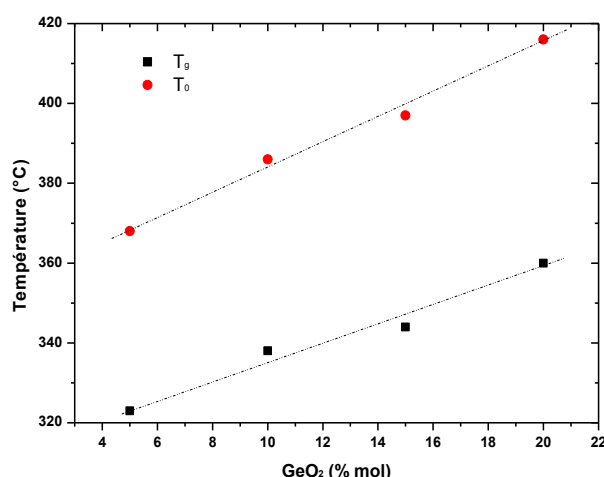


Figure III- 22. Température caractéristique T_g et T_0 des verres du binaire TGx.

En ce qui concerne les verres du système ternaire TGZ, on remarque pour les deux séries de verres (TG5Zy et TG10Zy') que les deux températures caractéristiques (T_g et T_0) augmentent linéairement en fonction de l'ajout de ZnO. Pour la série TG5Zy, l'augmentation de la concentration en ZnO de 5 à 40 % mol provoque l'augmentation de T_g et T_0 de 326 et 376 °C à 361 et 457°C respectivement et la stabilité thermique augmente de 50°C à 96°C. Les valeurs des températures caractéristiques sont compatibles avec celles rapportées pour les mêmes compositions du verre [ALT 04].

Les figures III-22 et III-23 montrent l'évolution des températures caractéristiques (T_g et T_0) et de la stabilité thermique en fonction de ZnO pour deux séries de verres. L'ajout de ZnO fait augmenter T_g , T_0 et la stabilité thermique des verres TGZ. Donc le même effet que celui observé dans le cas du système TTZ étudié dans la première partie de ce chapitre.

Notons que de même pour une teneur constante en ZnO, la stabilité thermique augmente avec l'augmentation de la teneur en GeO₂. Ceci est en accord avec les travaux de Menteiro [MON 11] et ce qui semble compatible avec le fait que les longueurs des liaisons Ge-O (1,797-1,776 Å) sont plus courtes que celles des liaisons Te-O (1,85-2,2 Å). Ce résultat suggère que l'ajout de GeO₂ peut améliorer la résistance mécanique des verres.

La stabilité thermique de ces verres est inférieure à la stabilité thermique des verres du système TTZ étudié dans la première partie de ce chapitre. La plus forte stabilité thermique a été trouvée pour l'échantillon TG5Z40 (96°C).

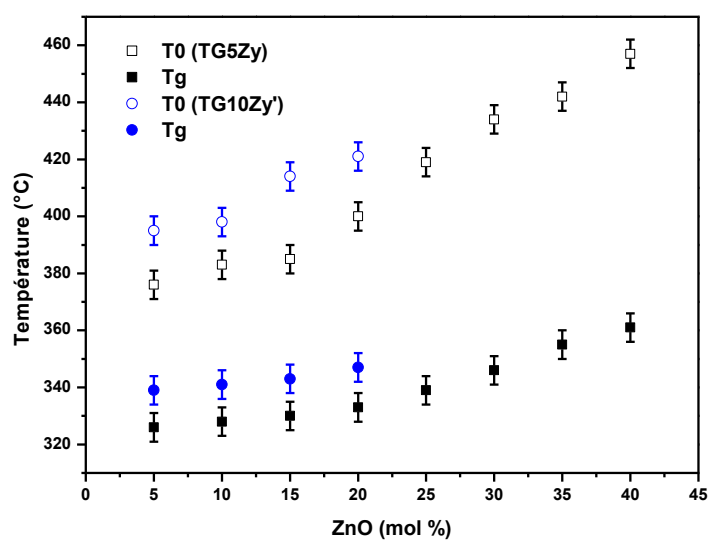


Figure III- 23. Evolution de T_g et T_0 des verres TG5Zy et TG10Zy.

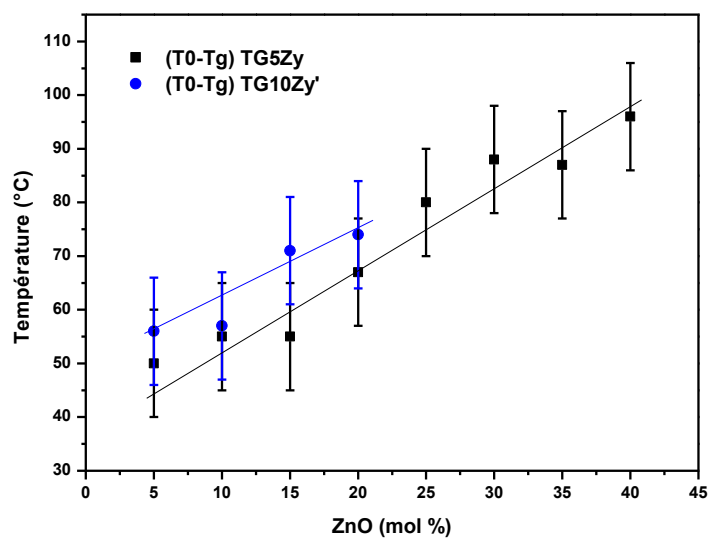


Figure III- 24. Evolution de $(T_0 - T_g)$ des verres TG5Zy et TG10Zy.

Tableau III- 5. Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g , températures de début de cristallisation T_0 , températures de cristallisation T_c , de stabilité thermique T_0-T_g et de la masse volumique des verres synthétisés au sein du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$.

Composition TGZ	Masse volumique (g.cm^{-3}) $\pm 0,01$	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ± 5	T_0 ($^{\circ}\text{C}$) ± 5	ΔT ($^{\circ}\text{C}$) ± 10
95-5-0	5,55	323	368	45
90-10-0	5,52	338	386	48
85-15-0	5,49	344	397	53
80-20-0	5,34	360	416	56
90-5-5	5,58	326	376	50
85-5-10	5,49	328	383	55
80-5-15	5,46	332	385	53
75-5-20	5,43	333	400	67
70-5-25	5,43	339	419	80
65-5-30	5,40	346	434	88
60-5-35	5,40	355	442	87
55-5-40	5,35	361	457	96
85-10-5	5,48	339	395	56
80-10-10	5,43	341	398	57
75-10-15	5,41	343	414	71
70-10-20	5,41	347	421	74
80-15-5	5,46	349	405	56
75-15-10	5,36	348	416	68

II-3. Etude structurale

II-3-1. Approche par spectroscopie de diffusion Raman

Cette partie est consacrée à l'étude par spectroscopie de diffusion Raman des verres TGZ en fonction de l'ajout de ZnO. Rappelons que le spectre du verre de composition TeO_2 pur comporte deux bandes principales (voir chapitre I), dont la plus intense est située à 658 cm^{-1} et présente un épaulement vers 728 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation de la

liaison Te-O respectivement dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 respectivement. Situées à 450 cm^{-1} , se trouve la bande correspondante aux vibrations des ponts Te-O-Te symétriques et asymétriques caractéristiques de la polymérisation du verre.

Tout d'abord nous allons présenter brièvement l'étude par spectroscopie de diffusion Raman des verres du système binaire TGx où la fraction de GeO_2 s'étend de 5 à 20 mol %. GeO_2 est connu par son caractère formateur du verre, mais dans cette étude il existe en faible teneurs (de 5 à 20 mol%), donc TeO_2 reste le formateur principal du verre. D'ailleurs, le spectre Raman de ces verres représente un spectre caractéristique des verres tellurites (figure III-24). Notons que pour ce travail tous les spectres Raman ont été enregistrés à l'ambiante et acquis dans les mêmes conditions que les verres du premier système vitreux TTZ, (configuration triple, T1800; $\lambda=514.532\text{ nm}$, une faible puissance $< 10\text{mW}$ pour ne pas abîmer l'échantillon, temps d'acquisition 10s x2, région spectrale $10\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, objectif x50LWD). Ces spectres sont ensuite moyennés par rapport à l'intensité intégrée de l'ensemble du spectre.

Les spectres Raman des verres TGx sont sur la figure III-24. L'ajout de GeO_2 au verre de tellurite entraîne l'apparition d'une bande vers 475 cm^{-1} qui est, d'après la littérature, caractéristique de la vibration des ponts Ge-O-Ge. Notons aussi une diminution de la contribution de la bande centrée à 650 cm^{-1} , cette contribution correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons Te-O appartenant au polyèdre TeO_4 .

Dans la région hautes fréquences, une bande apparaît vers 840 cm^{-1} , elle est attribuée à l'élongation asymétrique des liaisons Ge-O [KAL 11]. Cette bande voit son intensité augmenter avec l'ajout croissant de GeO_2 .

L'intensité de la bande située vers 750 cm^{-1} , attribuée aux mouvements de vibrations des liaisons Te-O caractéristiques des entités TeO_3 est constante en fonction de l'ajout de GeO_2 . Ceci indique que la transformation TeO_4 en TeO_3 n'a pas eu lieu dans ce binaire, ce qui est en accord avec les travaux précédents [MAT 05].

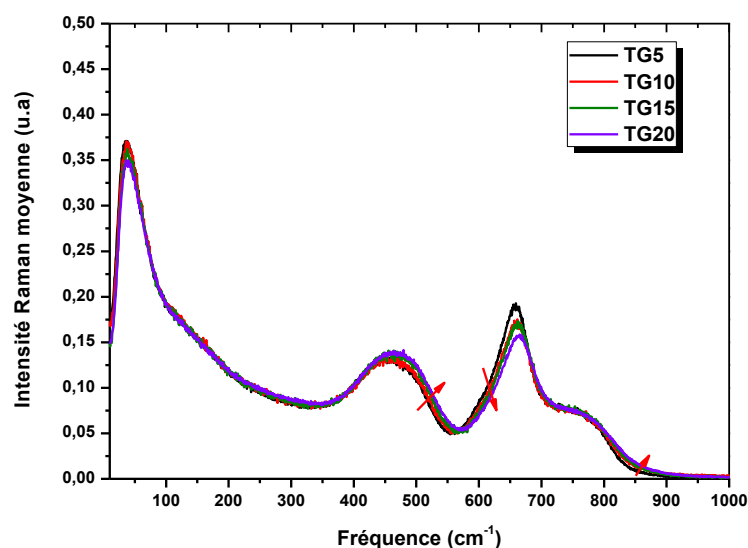


Figure III- 25. Spectres de diffusion Raman des verres TG_x ($x = 5, 10, 15$ et 20).

Focalisons-nous maintenant sur l'étude par spectroscopie de diffusion Raman des verres appartenant au système ternaires TGZ. Dans cette partie, nous allons nous intéresser uniquement aux verres TG5Z_y (où $y = 10, 15, 20, 25, 30, 25$ et 35 % mol) puisque l'augmentation de la teneur en GeO_2 de 5 à 10 mol % n'affecte pas le spectre Raman (figure III-26). Les spectres Raman des verres TG5Z_y sont montrés sur la figure III-27.

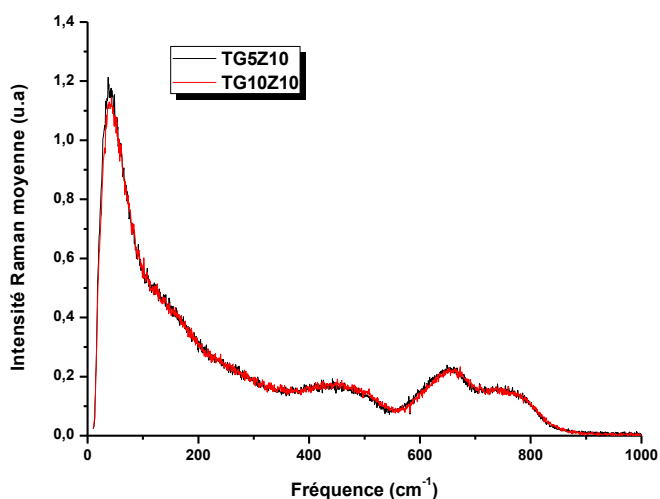


Figure III- 26. Spectres de diffusion Raman des verres TG5Z_{10} et TG10Z_{10} .

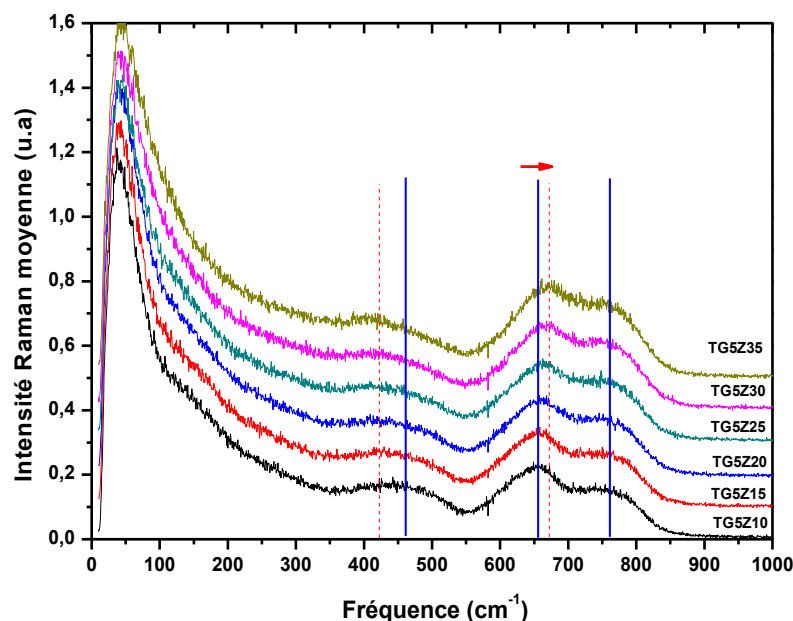


Figure III- 27. Spectres de diffusion Raman des verres TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 % molaire). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

Pour une étude complète des spectres Raman des verres TG5Zy, les spectres Raman ont été décomposés en fonctions gaussiennes et lognormale de la même manière que pour les verres TTZ. Nous portons une attention particulière à la région spectrale 400-800 cm^{-1} . Néanmoins, pour une bonne reproduction, l'ensemble de spectre doit être reproduit (figure III-28). Les spectres Raman ont été décomposés comme suit :

La région des faibles fréquences [10-400 cm^{-1}] a été reproduite par une fonction lognormale pour le pic Boson, et deux fonctions gaussiennes localisées à $125 \pm 2,5$ et $300 \pm 2,5$ cm^{-1} .

La région des moyennes fréquences [400-550 cm^{-1}] a été décomposée en 3 fonctions gaussiennes nommées H, I et J placées respectivement à $410 \pm 2,5$, $440 \pm 2,5$ et $505 \pm 2,5$ cm^{-1} .

La région des hautes fréquences [550-800 cm^{-1}] a été reproduite par quatre fonctions K, L, M et N placées à $610 \pm 2,5$, $660 \pm 2,5$, $725 \pm 2,5$ et $780 \pm 2,5$ cm^{-1} .

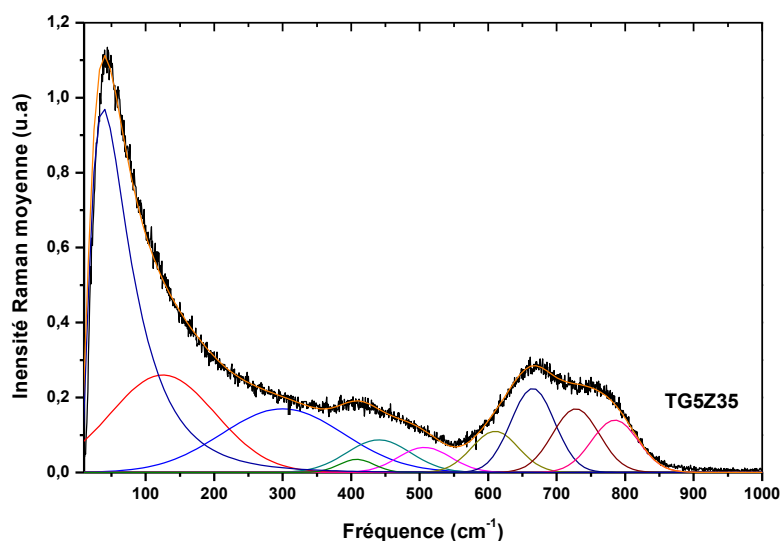


Figure III- 28. Exemple de décomposition d'un spectre Raman du verre TG5Z35 dans la gamme spectrale de 10 à 1000 cm^{-1} .

Intéressons-nous sur la région 400-800 cm^{-1} (figure III-29), cette région présente deux bandes Raman centrées respectivement à 450 et 650 cm^{-1} . La première est généralement attribuée à la vibration des ponts Te-O-Te caractéristiques des verres tellurites, et la deuxième est caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons Te-O relatives aux polyèdres TeO_4 . Un épaulement observé vers 750 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation des liaisons Te-O caractéristiques des groupements TeO_3 . Le tableau III-6 rassemble les fréquences et les attributions des oscillateurs présents dans la région 400-800 cm^{-1} .

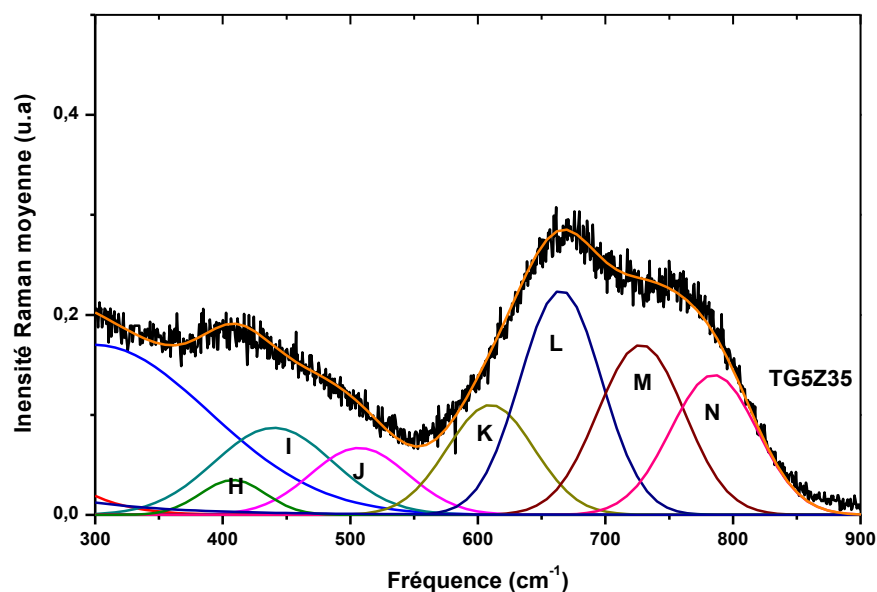


Figure III- 29. Exemple représentatif d'un spectre Raman décomposé du verre TG5Z35 dans la gamme spectrale de 300-900 cm^{-1} . La courbe en noir représente le spectre de diffusion Raman expérimental et les fonctions H, I, J, K, L, M et N correspondent aux gaussiennes utilisées pour reconstruire le spectre.

Tableau III- 6. Fréquences et attributions des bandes Raman observées pour les verres du système TTZ.

Fréquences (cm^{-1}) ($\pm 2,5$)	Attributions
H (410 cm^{-1})	Etirement des ponts Te-O-Zn et /ou Zn-O-Zn
I (440 cm^{-1})	Etirement des ponts symétriques Te-O-Te
J (505 cm^{-1})	Etirement des ponts non symétriques Te-O-Te
K (600 cm^{-1})	Etirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO_4
L (660 cm^{-1})	Etirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 .
M (725 cm^{-1})	Etirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO_3
N (780 cm^{-1})	Etirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO_4

Dans la gamme de fréquence moyenne ($400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) (figure III-30), l'augmentation de la concentration molaire en ZnO engendre la diminution de l'intensité des bandes localisées à 440 cm^{-1} (I) et 505 cm^{-1} (J) caractéristiques des vibrations des ponts symétriques Te-O-Te et des vibrations des ponts asymétrique Te-O-Te et des ponts Ge-O-Ge. De même que pour le premier système TTZ, étudié dans la première partie de ce chapitre, la bande localisée à 410 cm^{-1} (H) voit son intensité augmenter en fonction de l'ajout de ZnO. Donc, de même pour ces verres, nous suggérons que l'introduction de ZnO provoque la naissance des ponts Zn-O-Te dont la vibration apparaît à cette fréquence (410 cm^{-1}). Nous constatons ainsi le double effet du ZnO : la rupture des ponts Te-O-Te marqué par la diminution de l'intensité des oscillateurs I et J, et la formation de nouveaux ponts Zn-O-Te détectée par l'augmentation en intensité de l'oscillateur H.

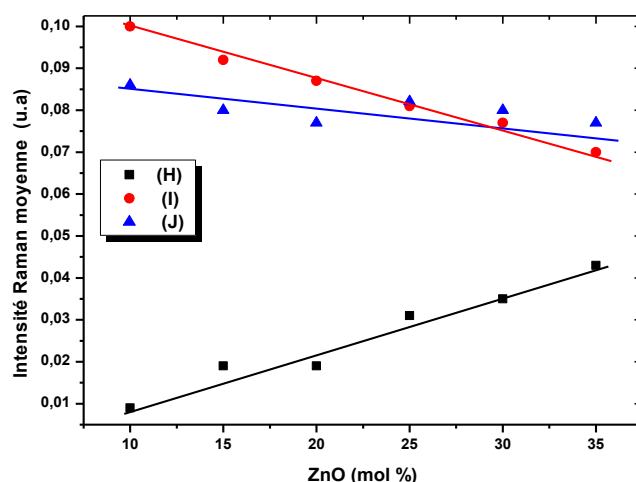


Figure III- 30. Evolution des intensités des bandes H, I et J en fonction de la teneur croissante en ZnO pour la série du verre TG5Zy

Compte tenu des attributions des oscillateurs dans la région haute fréquence [$550\text{-}800\text{ cm}^{-1}$], le rapport $(I_M + I_L) / (I_K + I_L + I_N)$ renseigne sur le rapport $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ qui représente le degré de dépolymérisation du verre. L'évolution de rapport d'intensité $(I_M + I_L) / (I_K + I_L + I_N)$ en fonction de la concentration en ZnO est montrée sur la figure III-31. Ce rapport augmente lentement de 10 à 20 mol % en ZnO, et puis augmente plus rapidement pour des concentrations plus élevées. Une première explication pouvait suggérer que la dépolymérisation se fait plus rapidement pour la deuxième région de composition (de 20 à 35 % mol en ZnO), alors que cette proposition n'est pas en accord avec ce que nous avons observé dans la partie spectrale responsable de la vibration des ponts [$400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$] où, les intensités des bandes I et J diminuent linéairement en fonction de l'ajout de ZnO (voir

paragraphe précédent). En effet, le rapport d'intensité $(I_M + I_L) / (I_K + I_L + I_N)$ au-delà de 20 mol % en ZnO est influencé par l'apparition d'une bande responsable de la vibration antisymétriques des ponts Te-O-Zn localisée à 725 cm^{-1} d'après la littérature [DUV 97]. L'existence de cette bande a été aussi signalée par des travaux réalisés dans notre laboratoire en se basant sur des calculs vibrationnels en utilisant le logiciel Lady [SMI 94]. De plus l'apparition de cette bande (725 cm^{-1}) est en accord avec l'apparition de la bande H (420 cm^{-1}) responsable de la vibration symétrique de ces mêmes ponts Te-O-Zn. Ceci confirme donc la formation de tels ponts dans le réseau tellurite et par suite confirme le rôle formateur de ZnO dans le réseau vitreux.

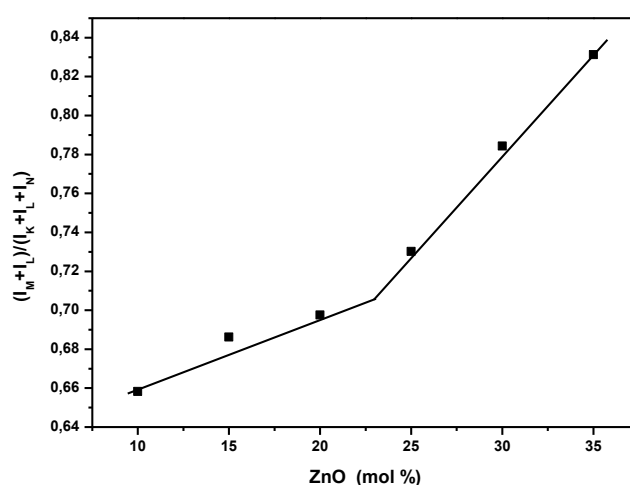


Figure III- 31 Evolution du rapport des intensités $I_M + I_L / I_K + I_L + I_N$ pour les verres TG5Zy.

Pour conclure, d'après l'analyse quantitative des spectres Raman dans la région spectrale ($400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$), il semble que ce système aussi ZnO a tendance à former des ponts Zn-O-Te et par conséquent, participe à la formation du verre.

Nous remarquons qu'il existe toujours une bande dans la région de fréquence $400\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$, même pour les compositions riche en ZnO. Ceci reflète l'existence de ponts qui indiquent que le réseau de verre est réticulé. Donc, des bonnes propriétés optiques non linéaires pour ces verres sont attendues sachant que ces dernières dépendent fortement de l'existence de telles chaînes.

II-3-2. Approche par réflectivité spéculaire infrarouge

Le système ternaire TGZ a été également analysé par réflectivité spéculaire infrarouge. La Figure III-32 montre les spectres de réflectivité infrarouge des verres TG5Zy, ce spectre

est dominé par deux bandes principales situées aux fréquences suivantes : 274 ± 5 et 630 ± 5 cm^{-1} . La bande vers 274 cm^{-1} peut être attribuée au mouvement couplé élongation-déformation des chaînes continues de Te-O-Te [GUE 12]. La bande vers 630 cm^{-1} peut être attribuée aux mouvements d'élongations des liaisons Te-O dans le polyèdre TeO_4 . La substitution progressive de TeO_2 par ZnO a engendré une diminution de l'intensité des bandes situées à 274 cm^{-1} . Comme pour les spectres de réflectivité IR des verres du système TTZ, la bande centrée vers 630 cm^{-1} pour TG5Z10 voit son intensité diminuer, ce fait est accompagné d'un déplacement du maximum de la bande en fonction de la teneur croissante en ZnO de 630 cm^{-1} à 665 cm^{-1} (figure III-32). Ce qui est en accord avec le déplacement de la bande Raman localisée à 650 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences (voir figure III-27).

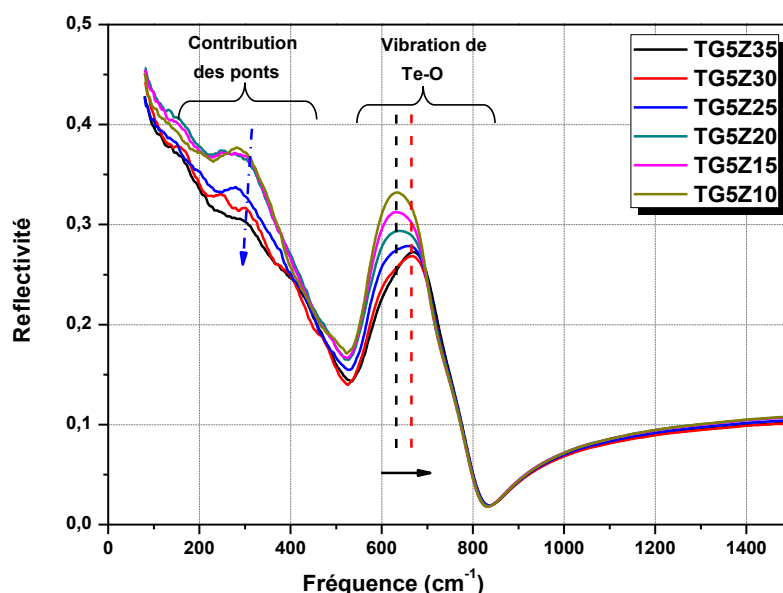


Figure III- 32. Spectres de réflectivité infrarouge du verre TG5Zy. La flèche met en évidence le décalage de 630 à 665 cm^{-1} , du maximum d'intensité de la bande de vibration en fonction de la teneur croissante en ZnO .

A partir des données de la réflectivité infrarouge spéculaire, en appliquant la transformation de Kramers-Kronig (voir chapitre II), il est possible d'accéder aux valeurs des indices de réfraction et d'extinction n et k , et par suite aux constante diélectrique ϵ (voir chapitre II). Il est par conséquent possible de remonter aux positions (les fréquences) des modes LO et TO, qui sont déterminées respectivement par les maximums dans la courbe de $-\text{Im}(1/\epsilon)$ et de ϵ'' en fonction de la fréquence de la lumière incidente.

Les figures III-33.a et III-33.b montrent les courbes de $-\text{Im}(1/\epsilon)$ et de ϵ'' en fonction de la fréquence dont les maxima correspondent respectivement aux modes LO et TO des verres TG5Zy. Les modes LO (figure III-33.a) se présentent sous la forme de deux bandes à 440, 770 cm^{-1} et un épaulement à 220 cm^{-1} qui apparaît surtout pour les compositions riches en ZnO, $y > 20$ mol %. En fonction de l'ajout croissant de ZnO, l'intensité de la bande à 770 cm^{-1} diminue asymétriquement c'est-à-dire diminue que sur la partie gauche (faibles fréquences), et le mode LO vers 440 cm^{-1} diminue aussi asymétriquement.

Le mode TO (courbe de ϵ'' , figure III-33.b) présente deux bandes situées respectivement vers 313 et 666 cm^{-1} et un épaulement vers 175 cm^{-1} dont les intensités diminuent en fonction de l'ajout de ZnO.

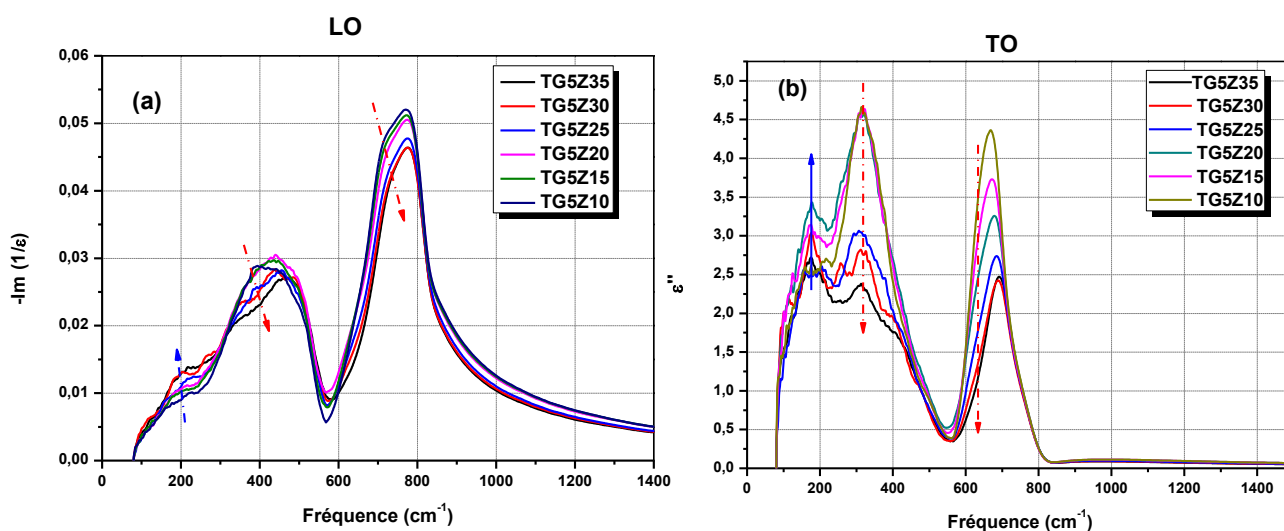


Figure III- 33. Les modes LO (a) et TO (b) des verres TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 mol %).

Afin de pouvoir attribuer les modes LO et TO, les courbes de $-\text{Im}(1/\epsilon)$ et ϵ'' sont superposées avec le spectre de diffusion Raman et le spectre de réflectivité infrarouge des verres TG5Z20 comme le montre la figure III-34. Cette figure montre que les modes LO (440 et 770 cm^{-1}) coïncident avec les bandes Raman (450 et 750 cm^{-1}). Donc ces modes LO sont actifs en Raman. La bande située à 440 cm^{-1} sur le spectre des modes LO pourrait être alors assignée à la vibration des ponts asymétriques Te-O-Te, et celle située vers 770 cm^{-1} pourrait être attribuée à l'élongation des liaisons Te-O les plus courtes (haute fréquence de cette bande) dans l'entité TeO_4 . La bande située vers 666 cm^{-1} sur le spectre des modes TO pourrait être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O appartenant aux polyèdres TeO_4 .

La bande TO vers 313 cm^{-1} peut être analogue à la bande qui apparaît sur le spectre de réflectivité IR vers 270 cm^{-1} , dans ce cas cette bande pourrait être attribuée au mouvement couplé élongation-déformation des chaînes continues de Te-O-Te.

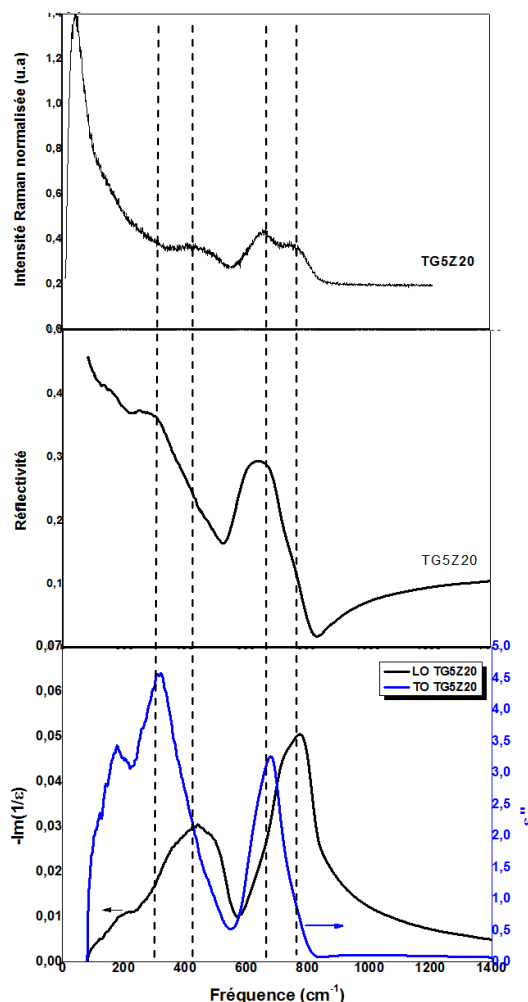


Figure III- 34 . Superposition des spectres de diffusion Raman, réflectivité infrarouge avec les modes LO et TO du verre de composition TG5Z20.

Les informations sur la nature de la liaison Te-O peuvent être obtenues en étudiant l'éclatement des modes LO-TO dans la région caractéristique de l'élongation des liaisons Te-O. La figure III-35 illustre cet éclatement avec l'ajout de ZnO. Les valeurs d'éclatement LO-TO pour tous les échantillons TT5Zy sont listées dans le tableau III-7. Lorsque la teneur en ZnO augmente de 10 à 35 mol %, l'éclatement LO-TO diminue de 102 à 82 cm^{-1} . Ceci indique que le caractère ionique de la liaison Te-O diminue c'est-à-dire que le caractère covalent augmente avec l'ajout de ZnO dans la composition du verre TG5Zy. L'évolution de l'éclatement LO-TO en fonction de la teneur croissante en ZnO est similaire à celui du

système TTZ. Donc l'effet de ZnO sur la nature de la liaison est le même pour les deux systèmes TTG et TTZ.

Enfin, pour récapituler, dans les deux systèmes vitreux étudiés, la dépolymérisation du réseau vitreux suggérée par spectroscopie de diffusion Raman et Infrarouge (en estimant que la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn/O-Zn ne compense pas totalement la rupture des ponts asymétriques Te-O-Te) conduit aussi à une légère diminution de la distance moyenne de la liaison Te-O. Au sein des polyèdres TeO_3 , les distances Te-O oscillent en effet entre 1,85 et 1,88 Å. Dans le cas des polyèdres TeO_4 , les deux distances les plus courtes sont considérées égales à 1,86 et 1,95 Å : il s'agit là des deux distances les plus courtes rencontrées dans le cas de la variété cristalline TeO_2 - γ comme la structure locale des verres de tellurites s'apparente le plus à celle du polymorphe TeO_2 - γ . Ainsi si l'on augmente la proportion d'entités TeO_3 (conséquence de la dépolymérisation du réseau vitreux), il s'en suivra une légère diminution de la longueur moyenne de la liaison Te-O.

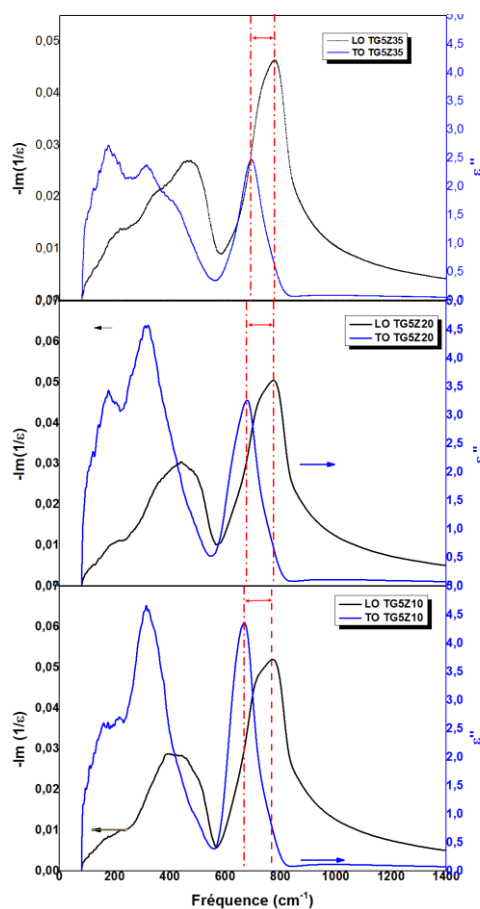


Figure III- 35. Courbe LO et TO des verres TG5Z10, TG5Z20 et TG5Z35.

Tableau III- 7. Fréquences des modes LO et TO et de l'éclatement correspondant pour les verres TG5Z.

Modes	10ZnO	15ZnO	20ZnO	25ZnO	30ZnO	35ZnO
LO (cm ⁻¹)	768	771	774	775	773	776
TO (cm ⁻¹)	666	672	676	685	687	694
Eclatement LO-TO (cm ⁻¹)	102	99	98	90	86	82

III. Influence de l'ajout de TiO₂ ou GeO₂ sur les verres TeO₂-ZnO

L'objectif de cette partie est d'étudier les modifications des propriétés structurales du verre du système binaire TeO₂-ZnO (TZ) lors de l'ajout d'un autre oxyde (GeO₂ ou TiO₂). Les spectres de diffusion Raman déjà étudiés précédemment [BUR 92, BER 94, SEK 94], ont été enregistrés pour ce binaire dans le présent travail. Dans cette partie, nous allons les présenter afin d'évaluer l'influence de TiO₂/GeO₂ sur ce binaire. Les résultats expérimentaux pour les verres des systèmes ternaires TG5Z20 et TT5Z20 sont comparés avec ceux du système binaire ayant la même concentration en TeO₂, à savoir TZ25.

Afin de cerner l'influence de TiO₂ et de GeO₂ sur le binaire TeO₂-ZnO, nous comparons l'aptitude de ces deux oxydes à limiter la dépolymérisation du verre provoqué par ZnO. La figure III-36 montre une superposition des spectres de diffusion Raman de verre TZ25, TT5Z20 et TG5Z20. Les constituants des verres à comparer étant différents, l'analyse structurale s'effectuera en attribuant uniquement les bandes Raman les plus visibles. Il s'agit de celles situées vers 450 (attribuée à l'élongation des ponts Te-O-Te, Te-O-X avec X: Ti, Zn ou Ge), 650 (attribuée à l'élongation de la liaison Te-O dans le polyèdre TeO₄) et 730 cm⁻¹ (attribuée à l'élongation de la liaison Te-O dans l'entité TeO₃). La bande se trouvant vers 650 cm⁻¹ a une intensité plus grande pour le système à base de GeO₂ par rapport au système à base de TiO₂ et au binaire.

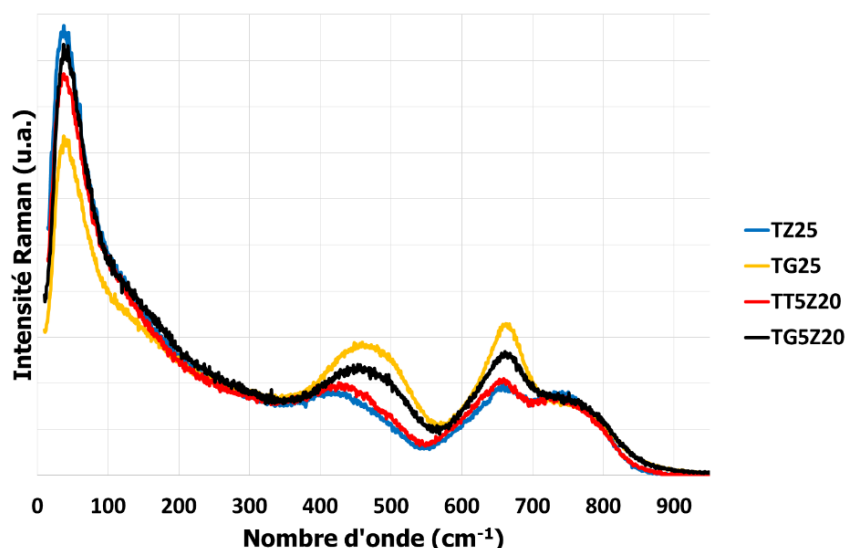


Figure III- 36. Spectres de diffusion Raman des verres des systèmes ternaires TT5Z20 et TG5Z20 et binaire TZ25 et TG25.

En effet, en comparant les verres des binaires TZ25 et TG25, nous pouvons affirmer que GeO_2 engendre un réseau vitreux plus fortement réticulé comme le montre la forte intensité de la bande des ponts à 450 cm^{-1} .

Comparons les valeurs des températures de transition vitreuse et la valeur de la stabilité thermique des verres TZ25, TG5Z20 et TT5Z20 (tableau III-8). La température de transition vitreuse augmente en ajoutant de TeO_2 ou de GeO_2 au verre du pseudo-binaire TZ, et elle est plus grande pour le système au titane. De même pour la stabilité thermique, le verre TT5Z20 présente la stabilité thermique la plus importante parmi ces trois verres. Ceci confirme bien le rôle de titane dans le renforcement du réseau vitreux par la formation des ponts Te-O-Ti plus rigides que Te-O-Te . Mais on note surtout que pour les verres TGZ, on n'observe pas de singularité sur les propriétés physiques, ni structurales comme on a pu l'observer sur le système TTZ en fonction de l'ajout d'oxyde de zinc. Donc l'ajout du troisième cation, même en quantité inférieure ou égale à 10 mol %, joue un rôle majeur sur la structure des verres. Une étude des propriétés élastiques sera détaillée au chapitre IV, abordant ainsi le rôle de ces oxydes dans l'évolution des paramètres élastiques.

Tableau III- 8. Comparaison des températures de transition vitreuse et des stabilités thermique des verres TZ25, TT5Z20 et TG5Z20.

Compositions	T _g (°C)	ΔT (°C)
TZ25	323	63
TT5Z20	334	81
TG5Z20	333	67

IV. Conclusion

Dans cette étude, nous avons déterminé les domaines vitreux de deux systèmes ternaires TTZ et TGZ. Ce qui nous a permis d'estimer l'influence des oxydes ZnO, TiO₂ et de GeO₂ sur l'aptitude à la vitrification. Pour le système TTZ, l'étude par analyse calorimétrique différentielle a montré une évolution particulièrement intéressante de la stabilité thermique. Au-delà de 20 et 15 mol % en ZnO, pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy', nous avons décelé un saut pour la valeur de T_g et de stabilité thermique qui représente un bon critère et rend intéressantes ces deux compositions vitreuses pour de potentielles applications de fibrage. Concernant les verres du système TGZ, de même, la stabilité thermique augmente en fonction de l'ajout de ZnO et de GeO₂. Nous avons constaté que le verre à base de TiO₂ est plus stable que celui à base de GeO₂.

L'étude vibrationnelle révèle une certaine dépolymérisation du réseau vitreux par la rupture des chaînes formées via des ponts Te-O-Te dans un premier lieu, et pour des teneurs plus élevées, ZnO contribue à une compensation de cette rupture par la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn. Une comparaison des spectres de diffusion Raman des deux verres TT5Z20 et TG5Z20 a permis constater que le système à base de GeO₂ semble plus réticulé, que celui à base de TiO₂. Ceci peut conduire à des propriétés optiques non linéaires meilleures pour le système TGZ. La réflectivité infrarouge spéculaire et notamment le calcul d'éclatement LO-TO montre que en fonction de l'ajout de ZnO dans le réseau vitreux pour les deux systèmes vitreux, les liaisons Te-O deviennent de plus en plus covalentes. Ceci peut être avantageux pour l'augmentation de la rigidité de ces verres qui fera l'objet du chapitre IV.

Références bibliographiques chapitre III

- [AKI 01] N. Akihiko, T. Taniguchi, M. Miyata, Journal of Non-Crystalline Materials 2001, 293–295: pp. 255-260.
- [ALM 92] R.M. Almeida, Physical Review B 1992, 45 (1): pp. 161-170.
- [ALT 04] F. Altın, V. Kalem, G. Özen, M.L. Öveçoğlu M.R. Özalp. Key Engineering Materials 2004, (264): pp. 1875-1894.
- [BER 94] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger A. Ducasse, Material Research. Bulletin. 1994 (29): pp. 933-941.
- [BUR 92] H. Bürger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, S. Neov, Journal of Non-Crystalline. Solids 1992 (151): pp. 134-142.
- [CHA 00] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, , Journal of Physics and Chemistry of Solids 2000 (61): pp.1499-1507.
- [DUV 97] C. Duverger, M. Bouazaoui, S. Turell. Journal of Non-Crystalline Solids 1997, (220): pp. 169-177.
- [GAA 09] M.S. Gaafar, N.S. Abd El-Aal, O.W. Gerges, G. El-Amir, Journal of Alloys and Compounds 2009, 475 (1): pp. 535-542.
- [GUI 12] G. Guillaume, A. Fargues, T. Cardinal, M. Dussauze, F. Adamietz, V. Rodriguez, J. D. Musgraves, K. Richardson, P. Thomas, Chemical Physics Letters 2012, (554): pp. 123-127.
- [KAB 11] I. Kabalci, N.Öztürk Körpe, T. Duran, M. Özdemir, physic status solidi C 2011, 8 (9): pp. 2629-2632.
- [KAL 11] A. G. Kalampounias, N. K. Nasikas, G. N. Papatheodorou, Journal of Physics and Chemistry of Solids 2011, 72 (9): pp. 1052-1056.
- [LIN 10a] D. Lenda Ben Jemaa. Thèse de l'Université de Limoges 2010.
- [MAT 05] M. Mattarelli, A. Chiappini, M. Montagna, A. Martucci, A. Ribaudo, M. Guglielmi, M. Ferrari, A. Chiasera, J Non- Crystalline Solids 2005, (351): pp. 1759-1763.
- [MOH 10] N. B. Mohamed, A.K. Yahya, M.S.M. Deni, S.N. Mohamed, M.K. Halimah, H.A.A. Sidek, Non-Crystalline. Solids 2010, 356: pp. 1626–1630.
- [MON 11] L. F. S. Gonçalo Monteiro, Luís F. Santos, J.C.G. Pereira, Rui M. Almeida, J. Non-Cryst. Solids 2011, (357): pp. 2695-2701.
- [NOG 03] O. Noguera. Thèse de l'Université de Limoges (2003).

- [OSA 92] Osaka, A., J. Qiu, T. Nanba, J. Takada, Y. Miura, and T. Yao, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 142(1-2): pp. 81-86.
- [ROS 93] S. Rossignol, J. M. Reau, B. Tanguy, J. J. Videau, J. Portier, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1993, 162 (3): pp. 244-252.
- [SAB 97] J.C. Sabadel, Thèse de l'Université de Montpellier II 1997.
- [SEK 92] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, T. Mamoru, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992, 144: pp.128-144.
- [SEK 94] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 168(1-2): p. 106-114.
- [SOU] D. de Souse. FOCUS (version 1.0).
- [SOU 07] M. Soulis, Thèse de l'Université de Limoges 2007, Limoges France.
- [SMI 94] M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky P. E. Quintard, *Journal of Molecular Structure* 1994 (348): pp. 159-162.
- [THO 13] J.G.Thorbahn, J.W. Zwanziger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013, (381): p. 48-53.
- [UDO 06] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Durand, M. Soulis, O. Masson, T. Merle-Mejean, J.C. Champarnaud-Mesjard, *Journal of Solid State Chemistry* 2006 (179): pp. 3252-3259.
- [UDO 09] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merle-Mejean, C. Lasbrugnas, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa, *Materials Research Bulletin* 2009, 44 (2): pp. 248-253.
- [YAM 94] H. Yamamoto, H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1994, 170: pp.87-96.

Chapitre IV :

Etude des propriétés élastiques des verres au sein
des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et
 $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés élastiques des verres synthétisés au sein des systèmes TTZ et TGZ. Une étude à température ambiante par échographie ultrasonore et une étude en fonction de la température par la méthode de résonance sont effectuées. Le comportement mécanique des échantillons est étudié en fonction des oxydes modificateurs et/ou formateurs.

I. Etude des propriétés élastiques des verres du système TTZ

I-1. Etude à température ambiante par échographie ultrasonore

I-1-1. Description de la technique

La méthode d'échographie ultrasonore a été choisie pour caractériser les propriétés élastiques des verres car elle est fiable et non destructive [PIN 00]. Les vitesses longitudinales V_L et transversales V_T de l'onde ultrasonore obtenues par cette méthode permettent d'avoir des informations liées à la structure locale et globale du verre [MAL 98, ROU 07, MOH 10].

Rappelons que l'échographie ultrasonore est basée sur le calcul des vitesses de propagation de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique, la pastille est collée sur le transducteur par l'intermédiaire d'un couplant. L'onde se propage dans le verre et est réfléchiée sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes.

Les vitesses de l'onde ultrasonore ont été mesurées en mode infini à l'aide d'un transducteur à 10MHz à la température ambiante, sur des pastilles vitreuses. Deux séries de verres, TT5Zy et TT10Zy' (avec $y = 10; 15; 17,5; 20; 22,5; 25; 30$ et 35 et $y' = 5; 10; 12,5; 15; 17,5$ et 20) ont été analysées. Les caractéristiques géométriques des échantillons et leurs masses volumiques sont très importantes et rassemblées dans le tableau IV-1.

Les vitesses longitudinales et transversales des ondes ultrasonores générées sont déterminées l'aide de la relation au chapitre II (p.88).

Tableau IV- 1. Caractéristiques géométriques et masses volumiques des échantillons TTZ.

Composition	Diamètre (mm) $\pm 0,01$	Epaisseur (mm) $\pm 0,01$	Masse volumique (g.cm ⁻³)
TT5Z10	8,80	1,87	5,49
TTZ15	8,40	1,90	5,47
TT5Z17,5	9,00	1,83	5,47
TT5Z20	9,00	1,96	5,45
TT5Z22,5	8,86	2,00	5,44
TT5Z25	9,00	1,92	5,44
TT5Z30	8,52	2,00	5,42
TTZ35	9,00	1,79	5,40
TT10Z5	9,00	2,00	5,43
TT10Z10	8,96	2,07	5,42
TT10Z12,5	9,00	2,10	5,42
TT10Z15	8,80	1,97	5,41
TT10Z17,5	8,79	1,94	5,40
TT10Z20	9,00	2,00	5,39

I-1-2. Résultats

Les figures IV-1.a et IV-1.b montrent respectivement l'évolution de la vitesse longitudinale V_L et transversale V_T en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries TT5Zy et TT10Zy'. Pour les verres TT5Zy (figure IV-1.a), la vitesse longitudinale V_L augmente en fonction de la teneur en ZnO, son évolution montre deux régions; pour les faibles teneurs en ZnO, la vitesse augmente légèrement et puis augmente plus rapidement pour les concentrations supérieures à 20 %. La vitesse transversale diminue dans la première région (pour les concentrations en ZnO de y=10 à y=17,5 mol %) puis augmente en présentant un minimum à y=17,5%. Concernant la deuxième série, TT10Zy' (figure IV-1.b), la vitesse longitudinale augmente linéairement en fonction de l'ajout de ZnO, et la vitesse transversale montre, comme pour la première série, deux tendances en fonction de la teneur croissante en ZnO. D'abord, V_T diminue pour les concentrations inférieures à 15 % en ZnO puis montre une augmentation au-delà de cette concentration. Notons que la gamme de valeurs de V_L et de V_T

obtenue dans cette étude est en accord avec celle rapportée pour le verre pur de TeO_2 ($V_L = 3403 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_T = 2007 \text{ m.s}^{-1}$) [LAM 84].

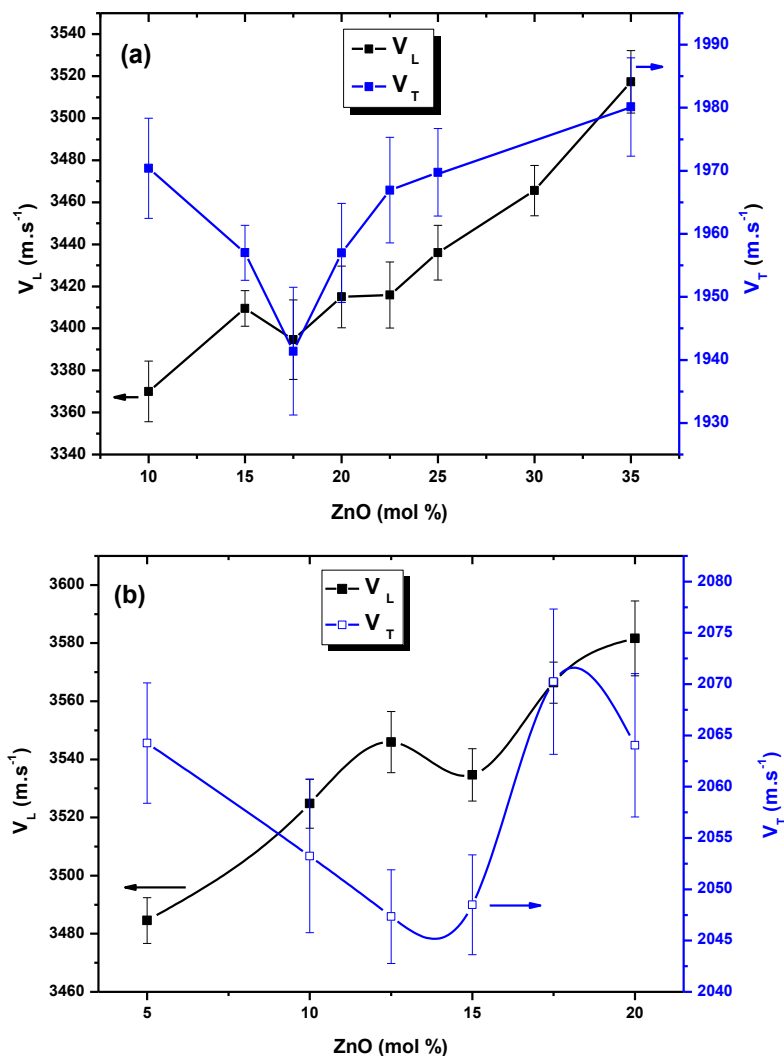


Figure IV- 1. Evolution de V_L et de V_T pour les verres des séries TT5Zy (a) et TT10Zy' (b).

Le module d'Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν ont été calculés à partir des valeurs des vitesses de l'onde ultrasonore (les formules utilisées sont données au chapitre II, p.88). Rappelons que le module d'Young E est une constante résultante du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Le module de cisaillement G , (ou module de Coulomb) est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des contraintes de cisaillement. Ces deux grandeurs sont reliées à la rigidité du matériau.

Les valeurs de ces paramètres ainsi que celles des vitesses V_L et V_T sont listées dans le tableau IV-2. La figure IV-2 présente l'évolution en fonction de la teneur croissante en ZnO du module d'Young (a) et du module de cisaillement G (b) des verres appartenant aux deux séries TT5Zy et TT10Zy'. Ces deux modules montrent le même comportement en fonction de ZnO. Un changement de régime autour de la composition 17,5 et 15 % molaire en ZnO respectivement pour les deux séries des verres TT5Zy et TT10Zy' est observé. Les valeurs de E et G varient entre 52 et 57 GPa et 21 et 23 GPa respectivement, en fonction de la teneur en ZnO. Les valeurs de module d'Young pour ces verres sont supérieures à celle du verre de TeO_2 pur ($E_{\text{TeO}_2} = 50,7$ GPa [BRI 83]). La singularité observée au niveau de l'évolution des vitesses et des modules élastiques en fonction de la teneur croissante en ZnO semble en accord avec les travaux précédents. Plusieurs auteurs s'accordent sur les deux différents comportements mécaniques en fonction de la concentration en ZnO [SAK 00, MAL 98, SAP 14]. Citons comme exemple, une étude par échographie ultrasonore en fonction de la concentration en ZnO qui a été menée sur les verres $\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}90\text{-x)ZnO}$ (x variant de 0 à 15 mol %) [MOH 10], et qui a permis de montrer que pour les compositions à $x < 5$ mol %, le module d'Young E et le module de cisaillement G diminuent. Au-delà de cette composition, ces deux modules augmentent. Un comportement similaire a également été observé pour les verres $80\text{TeO}_2\text{-(}20\text{-x)ZnO-xFe}_2\text{O}_3$ [LAI 13].

Concernant le coefficient de Poisson ν , qui est défini par le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale suivant la direction de la contrainte élastique, ce paramètre augmente pour les deux séries de verres jusqu'à 17,5 et 15 mol % (de 0,24 à 0,256 et de 0,22 à 0,249) respectivement pour les deux séries. Ensuite, on observe un plateau puis à nouveau une augmentation pour les verres TT5Zy (figure IV-3). Notons que plus la valeur du coefficient de Poisson est faible, plus le réseau est de dimensionnalité élevée, (par exemple $\nu(\text{SiO}_2 \text{ ou } \text{GeO}_2) = 0,15$ (réseau tridimensionnel) et $\nu(\text{B}_2\text{O}_3) = 0,3$ (réseau bidimensionnel) [TOR 04]. Le coefficient de Poisson est égal à 0,23 pour le verre de TeO_2 pur [LAM 84]. On peut donc conclure que l'introduction de ZnO provoque pour les faibles concentrations, une perte de dimensionnalité, ce qui est probablement dû à la dépolymérisation du verre, puis l'ajout de ZnO au-delà de 17,5 et 15 mol % pour les deux séries de verres respectivement provoque une compensation au niveau de la dimensionnalité.

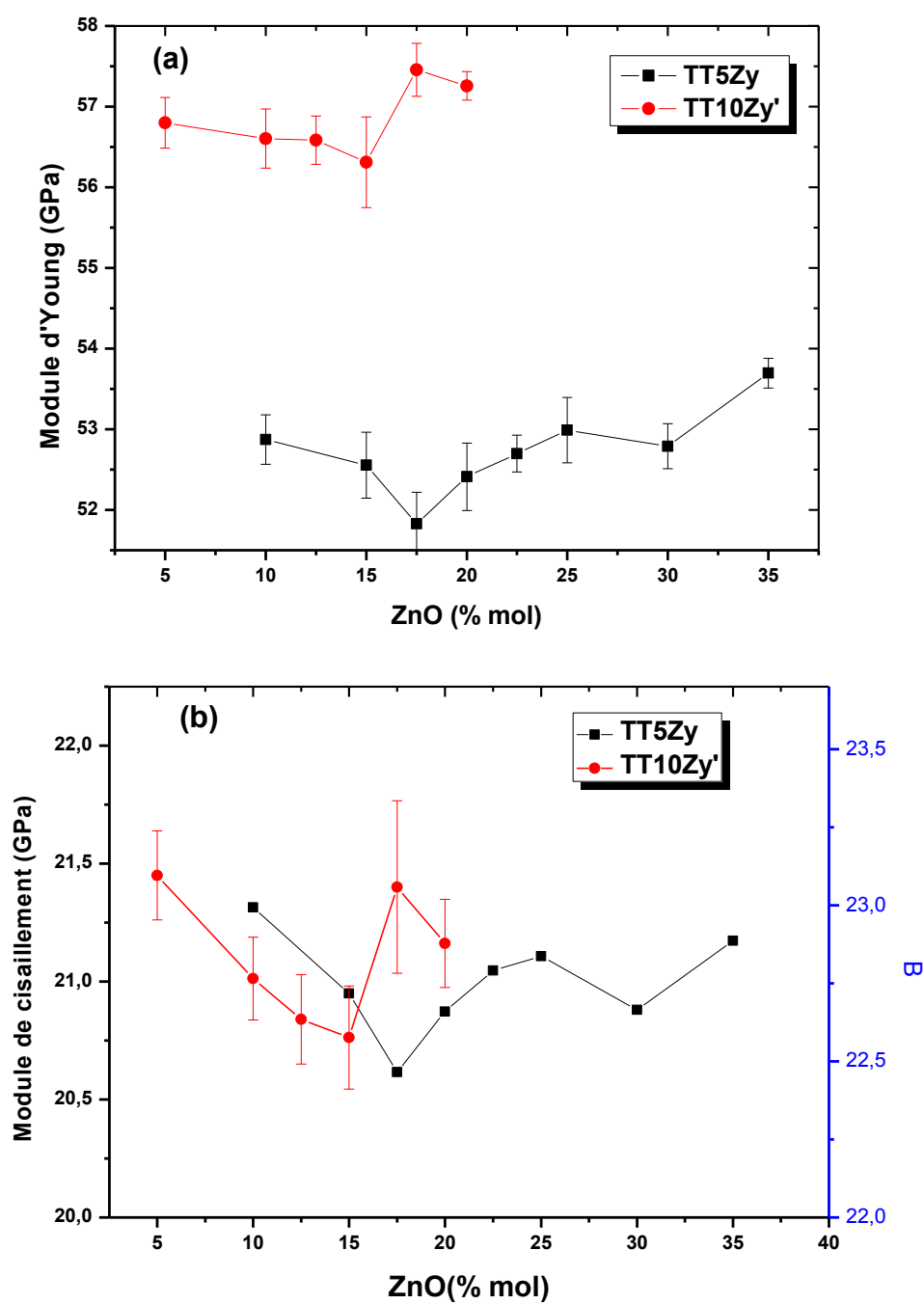


Figure IV- 2. Evolution du module d'Young (a) et du module de cisaillement (b) en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TT10Zy'.

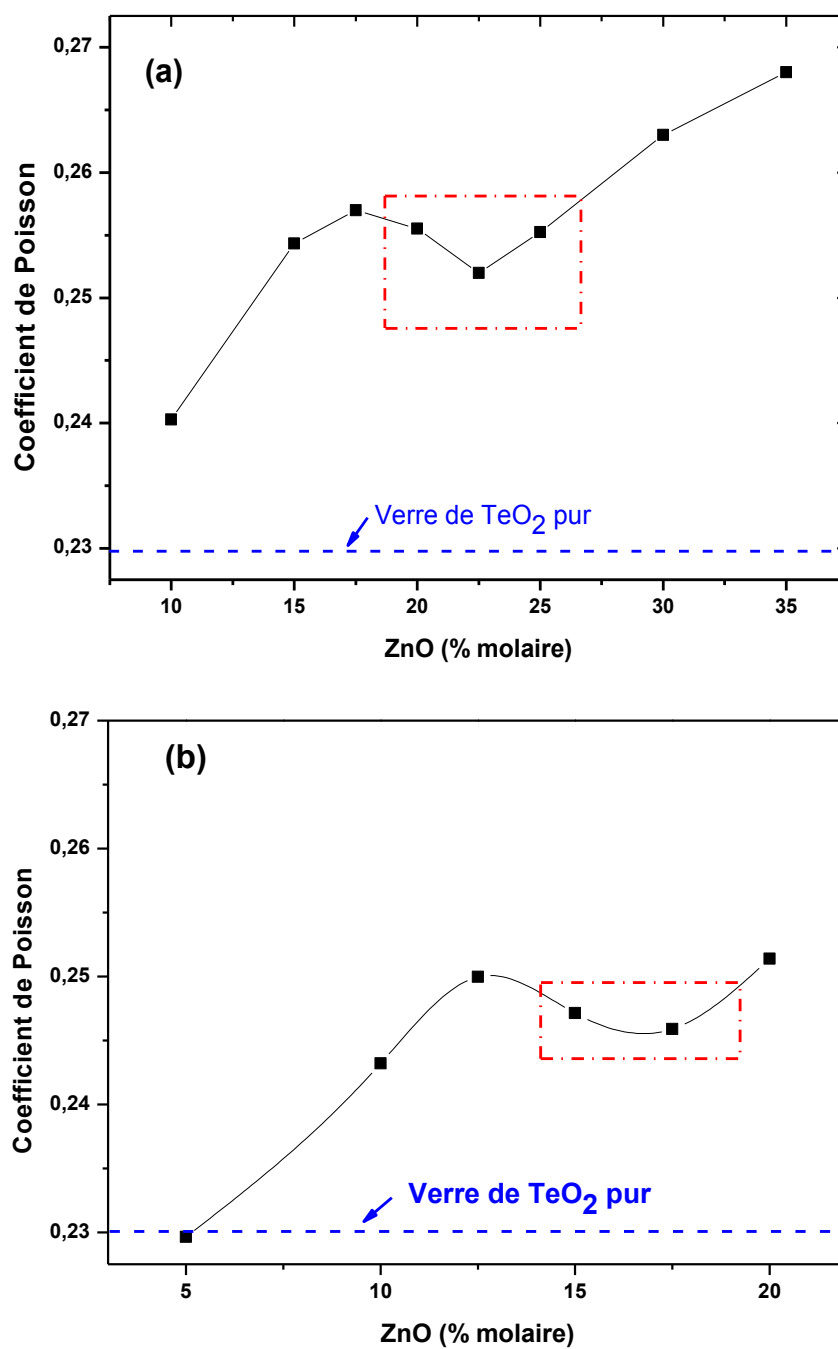


Figure IV- 3. Evolution du coefficient de Poisson en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b).

Tableau IV- 2 : Valeurs des vitesses longitudinales et transversales des ondes ultrasonores, du module d'Young, du module de cisaillement, du coefficient de Poisson et de la densité d'empilement atomique pour des pastilles vitreuses des verres TT5Zy.

Composition	$V_L (m.s^{-1})$ ± 10	$V_T (m.s^{-1})$ ± 7	$E(GPa)$ $\pm 0,5$	$G (GPa)$ $\pm 0,5$	ν	C_g $\pm 0,001$
TT5Z10	3369,98	1970,38	52,87	21,31	0,240	0,516
TTZ15	3409,52	1956,99	52,55	20,94	0,254	0,515
TT5Z17,5	3394,67	1941,38	51,82	20,61	0,256	0,515
TT5Z20	3414,98	1956,97	52,41	20,87	0,251	0,514
TT5Z22,5	3415,85	1966,92	52,698	21,04	0,255	0,508
TT5Z25	3436,02	1969,75	52,98	21,11	0,255	0,510
TT5Z30	3465,61	1962,11	52,79	20,88	0,263	0,509
TTZ35	3517,32	1980,13	53,69	21,17	0,268	0,508

Tableau IV- 3: Valeurs des vitesses longitudinales et transversales des ondes ultrasonores, du module d'Young, du module de cisaillement, du coefficient de Poisson et de la densité d'empilement atomique pour des pastilles vitreuses des verres TT10Zy'.

Composition	$V_L (m.s^{-1})$ ± 12	$V_T (m.s^{-1})$ ± 8	$E (GPa)$ $\pm 0,5$	$G (GPa)$ $\pm 0,5$	ν	C_g $\pm 0,001$
TT10Z5	3484,54	2064,26	56,79	23,09	0,229	0,5216
TT10Z10	3524,80	2053,23	56,60	22,76	0,243	0,5214
TT10Z12,5	3545,94	2047,33	56,58	22,63	0,249	0,5211
TT10Z15	3534,64	2048,48	56,31	22,57	0,247	0,5210
TT10Z17,5	3566,38	2070,24	57,45	23,05	0,245	0,5210
TT10Z20	3581,64	2064,03	57,25	22,87	0,251	0,5194

I-1-3. Discussion

Focalisons notre attention principalement sur l'évolution du module d'Young et du coefficient de Poisson. Notons tout d'abord, d'après la figure IV-4, que l'évolution du module

d'Young ne dépend pas de l'évolution de la masse volumique des échantillons vitreux. Par conséquent, cette singularité observée doit être reliée à un changement au niveau des forces de liaisons interatomiques et donc de l'organisation structurale. Cela nous a conduit à interpréter l'évolution du module d'Young en terme d'énergie de liaisons interatomiques U et de compacité ou densité d'empilement atomique noté C_g en se basant sur la théorie de Makishima et Mackenzie [MAK 73, MAK 75].

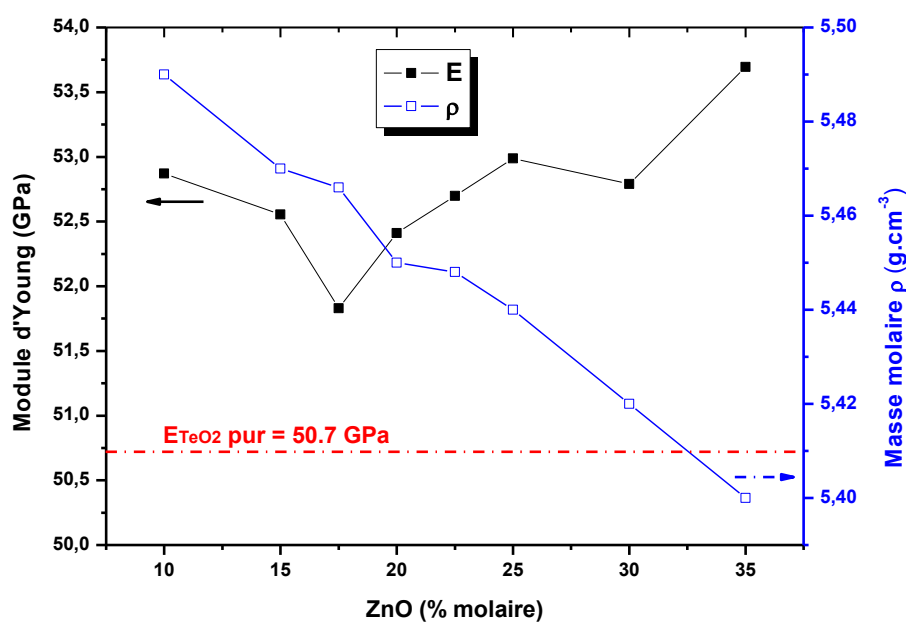


Figure IV- 4. Evolution du module d'Young et de la masse volumique des verres TT5Zy en fonction du % molaire de ZnO, $E_{TeO_2} = 50,7$ [BRI 83].

Nous avons tout d'abord comparé les valeurs des énergies de liaisons interatomiques de l'ensemble des paires cation-anions des oxydes présents dans le verre.

Sachant que $U_{O_{Ti-O}} = 666 \text{ KJ/mol} > U_{O_{Te-O}} = 376 \text{ KJ/mol} > U_{O_{Zn-O}} = 250 \text{ KJ/mol}$, la substitution de TeO_2 par ZnO devrait engendrer une diminution des propriétés élastiques des verres étudiés, or nous observons l'inverse au-delà de 17,5 % mol de ZnO . En fait, les énergies des liaisons interatomiques jouent un rôle déterminant dans l'évolution des modules élastiques mais elles ne suffisent pas à elles seules à interpréter ces résultats. C'est pourquoi d'autres paramètres dépendants de l'architecture moléculaire et la compacité du réseau sont nécessaire pour essayer de comprendre l'évolution du module d'Young.

La densité d'empilement atomique C_g est définie par le rapport entre le volume théorique minimal occupé par les ions et le volume effectif correspondant. La densité d'empilement atomique C_g est calculée par la formule suivante [MAK 73]:

$$C_g = \rho \sum f_i v_i / \sum f_i M_i \quad \text{(Equation IV-1)}$$

où ρ est la masse volumique, f_i représente la fraction molaire, M_i est la masse molaire et V_i est la densité pour le i ème constituant ayant la formule chimique A_xB_y

$$V_i = \frac{4}{3} \pi N (x r_A^3 + y r_B^3) \quad \text{(Equation IV-2)}$$

où N est le nombre d'Avogadro, r_A et r_B sont les rayons effectifs dans le verre selon Shannon [SHA 76]. Notons que les rayons cationiques dépendent fortement de la coordinence de l'atome associé, dans le souci de simplifier les calculs, dans ce travail la coordinence de l'atome de zinc a été choisi égale à [6] pour les concentration en ZnO inférieur à 20 % et égale à [4] pour les concentrations supérieures à 20 mol%, est en se basant sur les travaux de Thorbahn [THO 13] où il montre par spectrométrie d'absorption des rayons X que le nombre de coordination de l'atome de zinc diminue de 6,2 à 4,1 lorsque la teneur en ZnO dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$ augmente, et la concentration limite entre les deux états de coordinence est 20 mol %. Précisons que même si nous considérons le nombre de coordinence de l'atome de zinc toujours égale à [6] pour les calculs, cette 'singularité' reste visible au niveau de l'évolution de C_g en fonction de ZnO

Regardons les valeurs de C_g pour les verres TT5Zy (tableau IV-2), ce paramètre diminue en fonction de l'ajout de ZnO, de 0,516 à 0,508. D'après les travaux de Greaves, les valeurs les plus faibles de C_g reflètent une structure moins compacte avec une réticulation plus élevée [GRE 11]. La figure IV-5 montre l'évolution de C_g en fonction de la teneur en ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy'. C_g montre une chute vers 20 mol % en ZnO pour la série TT5Zy alors qu'elle reste sensiblement constante pour la deuxième série (TT10Zy, tableau IV-3). Donc d'après l'évolution de C_g , l'ajout de ZnO pour les verres TT5Zy engendre la formation d'un réseau plus réticulé avec un saut à 20 mol%. C_g semble être corrélé à l'évolution de module d'Young en fonction de l'ajout de ZnO.

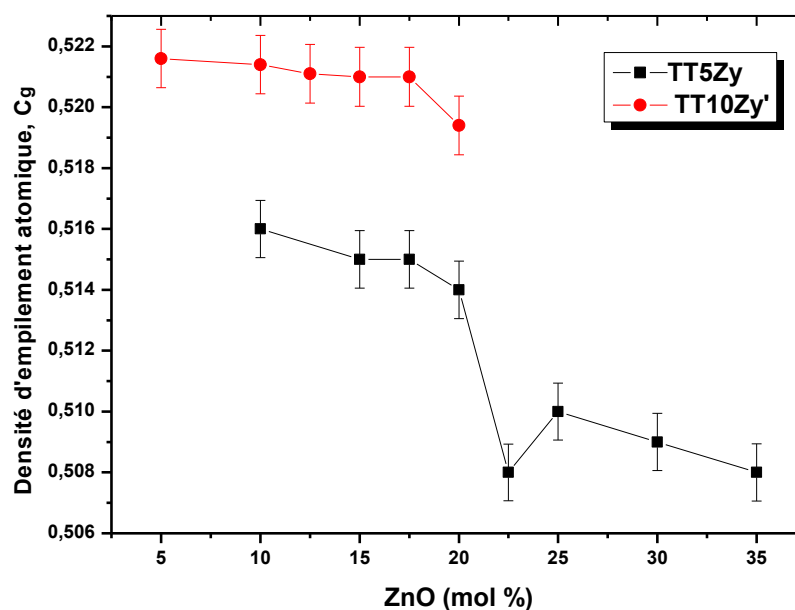


Figure IV- 5. Evolution de la densité d'empilement atomique pour les séries de verres TT5Zy et TT10Zy' en fonction de la teneur en ZnO.

Pour récapituler, deux grandeurs jouent un rôle déterminant dans le contrôle des valeurs des modules élastiques, l'énergie de liaison et la densité d'empilement atomique. Dans la littérature, différents auteurs s'accordent sur le fait que les fortes énergies de liaisons et une forte compacité sont à l'origine de l'augmentation des modules élastiques dans les verres [MAL 98, ROU 07]. Il semble que pour les faibles teneurs de ZnO, ce dernier entre dans le réseau de tellurite en brisant des ponts Te-O-Te, entraînant ainsi une diminution de la réticulation qui à son tour provoque la chute des propriétés élastiques. Quand la teneur en ZnO augmente, d'après les résultats obtenus en spectroscopie vibrationnelle, nous observons la formation de ponts Zn-O-Zn ou Zn-O-Te. Cette réticulation du réseau se traduit sur les propriétés élastiques par une augmentation du module d'Young et de cisaillement et un palier pour le coefficient de Poisson. Enfin, les mesures de réflectivité infrarouge ont mis en évidence une diminution de la distance Te-O (éclatement LO-TO), donc une augmentation du caractère covalent de la liaison, ce qui est en accord avec l'augmentation du module d'Young E avec la teneur croissante en ZnO.

Nous nous sommes également intéressés à un autre paramètre, la connectivité des liaisons fractales, d . Ce paramètre est utilisé par certains auteurs pour relier les propriétés élastiques des verres d'oxydes à leurs structures macroscopiques [SAU 01, BER 84]. Nous

obtenons ainsi un reflet de la dimensionnalité du réseau. La connectivité des liaisons fractales a été calculée suivant la relation:

$$d = 4 * \frac{G}{B} \quad \text{(Equation IV-3)}$$

G le module de cisaillement ($G = \rho V_T^2$) en Pa,

$$\text{et } B = \rho \frac{(3 * V_L^2 - 4 * V_T^2)}{3} \quad \text{(Equation IV-4)}$$

B est le module d'élasticité isostatique en Pa, défini par l'aptitude de la compression du volume unitaire d'un solide ou fluide isotrope soumis à une compression isostatique.

Bogue et Sladek [BOG 90] proposent que la valeur de d renseigne sur la dimensionnalité du réseau. En effet, si $d = 3$, le réseau est tridimensionnel, si $d = 2$ le réseau est formé de feuillets et si $d = 1$, le réseau est en chaînes. Les valeurs de d obtenues pour les verres des séries TT5Zy et TT10Zy' sont listées dans le tableau IV-4. Les valeurs de d pour le présent système vitreux sont comprises entre 2,5 et 2,2 montrant que le réseau vitreux n'est encore pas totalement dépolymérisé avec l'introduction de ZnO, ce qui est tout à fait en accord avec l'étude par spectroscopie Raman où il a été conclu que le ZnO a engendré une faible dépolymérisation du verre par la rupture des ponts asymétriques.

d diminue en fonction de l'ajout de ZnO, mais montre entre 15 et 25 mol % un plateau, tout comme le coefficient de Poisson (voir figure IV-7). Pour la composition TT5Z22,5 nous constatons une augmentation de d et une diminution de v , ceci permet de conclure que pour cette composition ZnO a un double rôle, il a à la fois engendré une rupture des ponts asymétriques mais également la formation de ponts Te-O-Zn ou/et Zn-O-Zn compensant ainsi la "dépolymérisation" du réseau de tellurite.

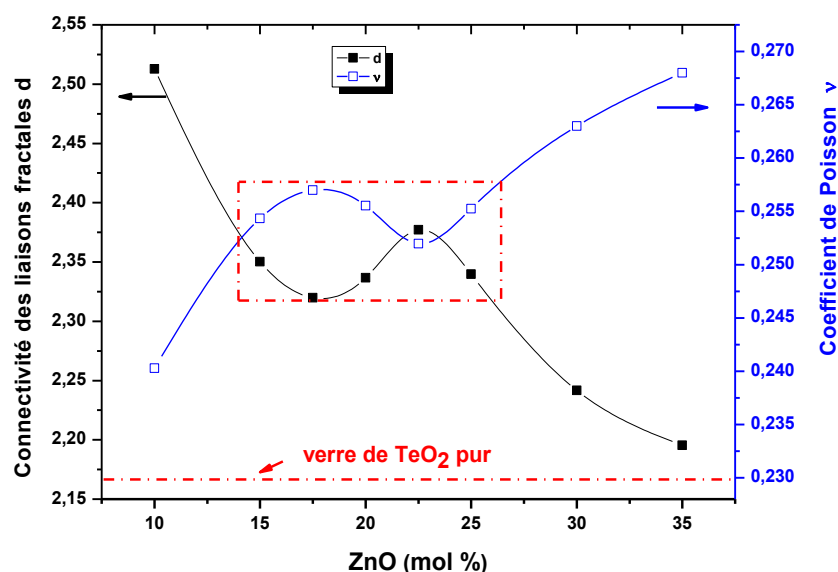


Figure IV- 6. Evolution du coefficient de Poisson et de la connectivité des liaisons fractales en fonction de la concentration molaire en ZnO pour la série TT5Zy, la valeur de v_{TeO_2} pur est prise de la littérature [LAM 84].

D'autres modèles théoriques ont été développés afin de comprendre l'évolution de la structure du verre en fonction de l'ajout des modificateurs en se basant sur des paramètres calculés, à savoir le nombre de liaisons par unité de volume n_b , la force d'allongement moyenne de premier ordre « average stretching force » F et la taille des anneaux atomiques « atomic ring size » l . Dans cette étude nous avons également calculé ces paramètres.

Bridge [BRI 83] a proposé un modèle basé sur la déformation des anneaux « ring deformation model », où il considère les verres d'oxydes comme des réseaux di- ou tri-dimensionnels constitués par des liaisons covalentes A-O (A : cation, O : anion) et des anneaux de différentes tailles comme il est schématisé sur la figure IV-7. Dans les verres, la distance A-O et les angles A-O-A sont répartis sur une plage de valeurs autour de la valeur de la phase cristalline correspondante. La variation de la force d'étirement de premier ordre et la taille des anneaux atomiques (qui représente le nombre de liaisons par anneaux multiplié par la longueur d'une liaison, divisé par π) influe, par conséquent, sur la valeur du module d'élasticité isostatique B selon la relation établie par Bridge [BRI 83]:

$$B = \chi_1 F l^{-n} \quad \text{(Equation IV-5)}$$

où χ_1 est une constante, l est le périmètre des anneaux dans le réseau de verre en nm, n est un facteur positif égale à 4 pour les verres d'oxyde.

Tout d'abord nous avons calculé la force de stretching moyenne du premier ordre des verres en utilisant la relation suivante [BRI 86]:

$$F = \frac{\sum_i x_i n_i f_i}{\sum_i x_i n_i}, \quad (\text{Equation IV-6})$$

sachant que n_i est la coordinence des cations, x_i est la fraction molaire de chaque oxyde dans la composition du verre. Pour ces calculs, la coordinence de l'atome de tellure a été considérée égale à [4]. La coordinence de l'atome de zinc a été considérée égale à 6 pour les concentrations en ZnO inférieures ou égale à 20 mol%, et pour les concentrations au-delà de 20 mol %, la coordinence a été considérée égale à 4, tout comme les calculs de C_g .

En se basant sur les données de la bibliographie, la force d'étirement pour chaque oxyde, f_i est égale respectivement à 216, 226 et 219 N.m⁻¹ pour TeO₂, TiO₂ et ZnO [WEL 75, BRI 83, MAL 98]. D'après les valeurs de F (tableau IV-4), nous observons que ce paramètre augmente avec la substitution de TeO₂ par ZnO, c'est-à-dire que nous formons un réseau plus covalent avec l'introduction de ZnO, ce qui est totalement cohérent avec ce que nous avons observé par réflectivité infrarouge.

La taille des anneaux a été calculée en utilisant la relation suivante:

$$l = (0,0106 * \frac{F}{B})^{0,26} \quad (\text{Equation IV-7})$$

où F est la force moyenne de stretching et B le module d'élasticité isostatique. Nous avons estimé la valeur du périmètre des anneaux l (tableau IV-4), cette valeur diminue de 0,496 à 0,48 nm et de 0,483 à 0,474 nm quand la teneur en ZnO augmente de 10 à 35 et de 5 à 20 respectivement pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy'. D'après les travaux de Mallawany [MAL 98], la réduction de la taille des anneaux reflète une augmentation de la rigidité du verre et par suite une augmentation des modules élastiques. De plus, les valeurs de l déterminées lors de ce travail sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature, par exemple, pour le verre de composition TT10Z5 $l = 0,480$ nm, et $l = 0,482$ pour le verre TT10La5 (verre du système 85TeO₂-10TiO₂-5La₂O₃) [SAP 14].

Le nombre de liaisons par unité de volume n_b , est calculé en se basant sur l'expression établie par Bridge et Higazy [BRI 86]:

$$n_b = \frac{N_A}{V_m} \sum_i (n_f * x)_i \quad (\text{Equation IV-8})$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, V_m est le volume molaire du verre ($V_m = M/\rho$, V_m exprimé alors en cm³/mol), n_f est le nombre de coordination du cation, x représente la fraction molaire de chaque oxyde dans la composition du verre.

Les valeurs de n_b sont listées dans le tableau IV-4 et montrent une diminution linéaire en fonction de l'ajout de ZnO (figure IV-8), ceci explique que au fur et à mesure de l'ajout de ZnO, le réseau perd des liaisons par la destruction des ponts Te-O-Te et par conséquent la structure tridimensionnelle est perturbée, la réticulation diminue. Ce qui est en accord avec l'augmentation de coefficient de poisson et la diminution de la connectivité des liaisons fractales d , et ceci confirme aussi la légère dépolymérisation mise en évidence par spectroscopie de diffusion Raman au chapitre précédent.

Les paramètres calculés F , n_b et l confirment globalement l'idée proposée expérimentalement par rapport à l'effet de ZnO sur l'augmentation des modules élastiques et surtout au-delà de 17,5 et 15 mol% en ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy' respectivement.

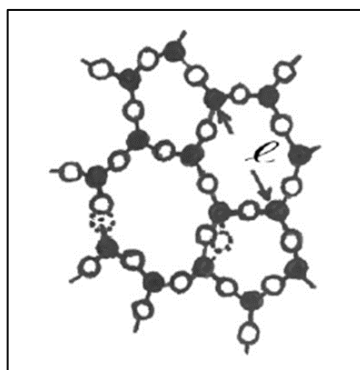


Figure IV- 7. Représentation schématique des anneaux dans un matériau vitreux (les cercles vides représentent les anions et les cercles noirs représentent les cations).

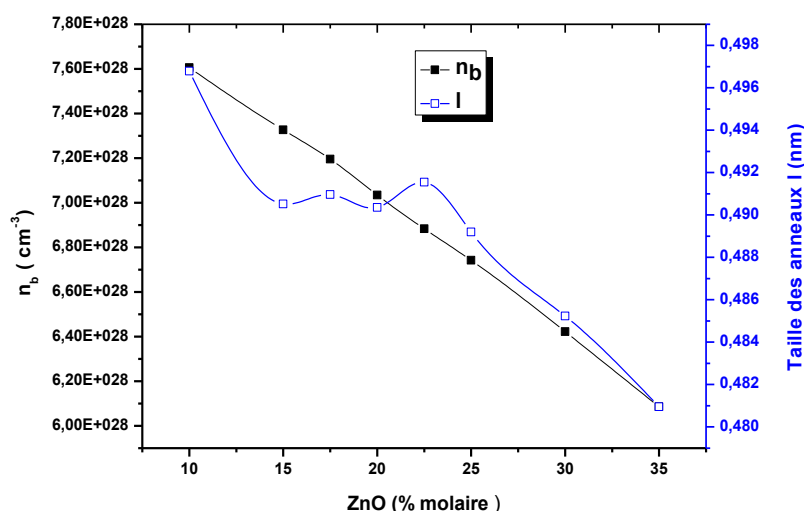


Figure IV- 8. Evolution du nombre de liaisons par unité de volume et de la taille des anneaux en fonction de la teneur croissante en ZnO pour le verre TT5Zy.

Tableau IV- 4: Valeurs du module d'élasticité isostatique B , de la connectivité des liaisons fractales d , du nombre de liaisons par unité de volume n_b , de la force de stretching moyenne du premier ordre F et du diamètre des anneaux l des verres TTZ.

Compositions	B (GPa) $\pm 0,5$	d $\pm 0,05$	$n_b \times 10^{28} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ $\pm 0,02$	$F \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	l (nm) $\pm 0,002$
TT5Z10	33,929	2,513	7,60	217,11	0,496
TT5Z15	35,655	2,350	7,32	217,29	0,490
TT5Z17,5	35,546	2,319	7,19	217,38	0,490
TT5Z20	35,729	2,336	7,03	217,46	0,490
TT5Z22,5	35,412	2,377	6,88	217,39	0,491
TT5Z25	36,083	2,339	6,74	217,46	0,489
TT5Z30	37,256	2,241	6,42	217,61	0,485
TT5Z35	38,575	2,195	6,08	217,75	0,480
TT10Z5	37,700	2,246	7,52	217,60	0,483
TT10Z10	39,108	2,165	7,26	217,77	0,479
TT10Z12,5	39,792	2,128	7,11	217,85	0,477
TT10Z15	39,235	2,158	6,97	217,93	0,478
TT10Z17,5	40,191	2,106	6,81	218,01	0,475
TT10Z20	40,653	2,083	6,65	218,08	0,474

Pour résumer, d'après la littérature, le réseau du verre pur de TeO_2 est fortement réticulé, étant donné que cet oxyde est formé majoritairement par des entités TeO_4 interconnectées via des ponts symétriques (structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$). L'ajout de ZnO casse les liaisons Te-O les plus longues ($d_{\text{Te-O}} = 2,20 \text{ \AA}$) ainsi la distance moyenne diminue, et par voie de conséquence la nature des liaisons change. Donc ZnO contribue pour les faibles teneurs ($< 20 \text{ mol \%}$) à une diminution de la réticulation du réseau tellurite, mais en même temps donne naissance à des liaisons plus covalentes (les liaisons Te-O dans TeO_3), comme l'a montré la spectroscopie de diffusion Raman et la réflectivité infrarouge. La diminution de la réticulation de la structure semble donc être compensée par le changement de nature des liaisons. C'est pourquoi le coefficient de poisson qui dépend essentiellement de la dimensionnalité du réseau, montre un plateau pour les concentrations en ZnO comprises entre 15 et 25 mol. De plus, le module d'Young qui dépend aussi des liaisons interatomiques et de la nature des liaisons augmente au-delà de 17,5 mol % en ZnO , garde une valeur toujours supérieure à celle de verre pur de TeO_2 .

De plus, nous remarquons que l'augmentation de la valeur de force d'étirement avec l'ajout de ZnO, est aussi en accord avec l'augmentation du module d'Young et la spectroscopie vibrationnelle. En outre, la réduction de la taille des anneaux est parmi les causes de l'augmentation de la rigidité du verre et par suite une augmentation des modules élastiques.

L'évolution du coefficient de Poisson avec le taux de ZnO est totalement liée à la densité d'empilement atomique, en effet le coefficient d'empilement atomique augmente puis nous observons un plateau entre 15 et 25 mol% et enfin à nouveau une augmentation. Ce qui montre la forte dépendance du coefficient de Poisson avec la dimensionnalité du réseau comme le précise Rouxel [ROU 07] qui compare les faibles valeurs de coefficient de Poisson pour un réseau fortement réticulé comme SiO₂ ($\nu=0,15$) avec celles d'un verre métallique ($\nu=0,35$) très faiblement réticulé par nature. Dans notre cas, nous avons des valeurs intermédiaires caractéristiques d'un réseau tellurite avec beaucoup de pont et quelques atomes d'oxygène non pontants.

L'augmentation du module d'Young des verres étudiés avec l'introduction de ZnO est en accord avec l'évolution de la température de transition vitreuse observée lors de l'ajout de cet oxyde. Ceci peut être corrélé aux des rayons ioniques des cations modificateurs. Dans notre cas les rayons ioniques du tellure et du zinc sont très proches ($r_{Te^{4+}} = 0,66 \text{ \AA}$, $r_{Zn^{2+}} = 0,6 \text{ \AA}$). Alors que par exemple dans le cas de Ag ($r_{Ag^{+}} = 1,15 \text{ \AA}$) ou Tl ($r_{Tl^{+}} = 1,5 \text{ \AA}$) où l'ajout de Ag₂O ou Tl₂O engendre la diminution de la température de transition vitreuse [LIN 10a]. Donc plus le rayon ionique du cation modificateur est proche de celui du cation formateur plus T_g augmente et généralement le module d'Young également.

I-1-4. Rôle du dioxyde de titane

Par comparaison de nos résultats entre les deux séries TT5Zy et TT10Zy', essayons de dégager l'influence de l'ajout de 5% molaire de TiO₂ dans les verres. Focalisons notre attention sur l'évolution du module d'Young (figure IV-2.a), nous remarquons que l'ajout de dioxyde de titane renforce fortement le réseau, ce qui est probablement dû aux fortes énergies de liaisons atomiques U_{Ti-O} par rapport à celles de Te-O et Zn-O. Ce fait est observé aussi par spectroscopie Raman par la conservation de la réticulation du réseau vitreux par la formation de ponts Te-O-Ti qui engendre une augmentation de la température de transition vitreuse et la stabilité thermique des verres.

En examinant le coefficient du Poisson (figure IV-9), nous observons que les verres appartenant à la série la plus riche en titane (TT10Zy') présentent un coefficient de Poisson plus bas, et par conséquent présentent un réseau vitreux de dimensionnalité plus élevée, ceci est en accord avec les études précédentes [SAP 14]. Rouxel a montré que le dioxyde de titane est un oxyde qui participe au réseau comme formateurs et forme des liaisons plus fortes, donc l'ajout d'un tel oxyde se fait au profit des propriétés élastiques [ROU 06]. Cependant lorsque nous regardons l'effet de titane sur la compacité ou bien les valeurs de la densité d'empilement atomique (figure IV-6), nous remarquons que cet oxyde engendre des structures moins compactes.

Pour conclure, l'augmentation de la concentration de TiO_2 dans le verre tellurites permet d'obtenir un réseau vitreux rigide et réticulé. Malheureusement, il n'est pas possible de fabriquer des échantillons massifs de compositions plus riches en TiO_2 (>10 mol %) dans ces conditions de synthèse.

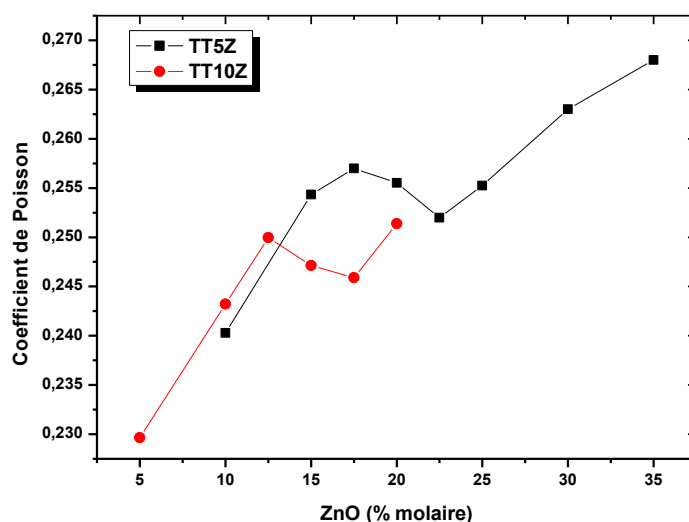


Figure IV- 9. Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la concentration en ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TT10Zy'.

I-2. Etude en fonction de la température par la technique de résonance

Cette partie a pour but d'étudier les propriétés élastiques en température notamment au voisinage de la température de transition vitreuse T_g car le comportement du matériau à ces températures constitue un facteur majeur pour la fabrication in fine de fibres optiques. Des mesures in-situ en température par méthode de résonance utilisant la technique d'excitation par impulsion (Impulse Excitation Technique) ont été réalisées sur plusieurs échantillons vitreux afin de comparer l'évolution des propriétés élastiques de ces verres au voisinage de la

température de transition vitreuse. Ces mesures ont été effectuées au département mécanique et verres de l'Institut de Physiques de Rennes, en collaboration avec le Dr. Fabrice Célarié et le Pr. Tanguy Rouxel.

I-2-1. Description de la technique

Rappelons que le principe du montage repose sur l'excitation mécanique des échantillons et l'enregistrement du signal résultant de la réponse acoustique. Des signaux sont enregistrés en fonction du temps à différentes températures puis transformés en fréquences après leur traitement par la transformation de Fourier.

Pour ces mesures, nous avons préparé des barreaux rectangulaires. La connaissance des caractéristiques géométriques des échantillons est très importante, elles sont rassemblées dans le tableau IV-5. Cette géométrie particulière a nécessité des masses de réactifs assez importantes (16g) ce qui a considérablement réduit le domaine vitreux. Cinq échantillons de compositions TT5Zy avec y= 15; 17,5; 20; 22,5 et 25 mol % ont été obtenus.

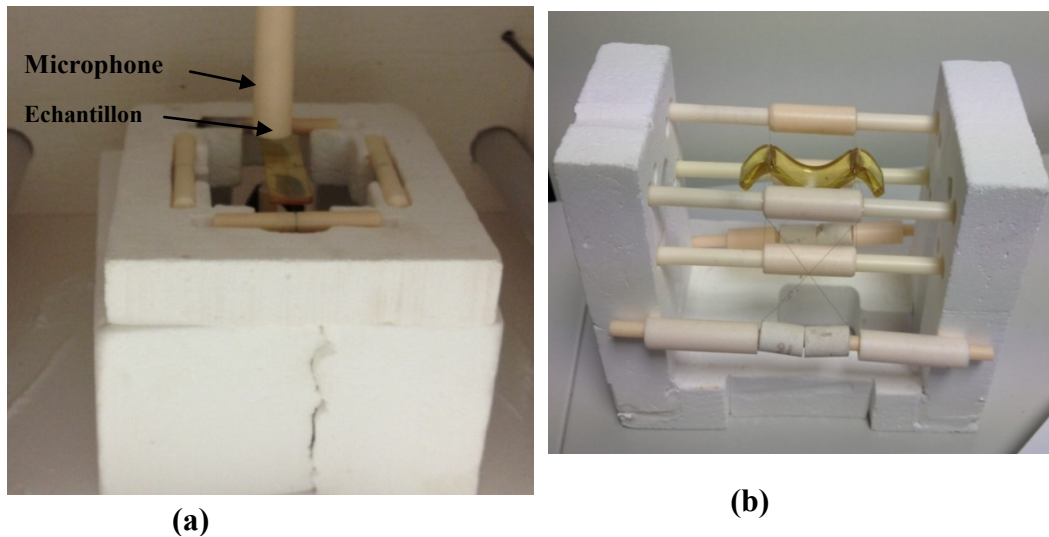
Tous les échantillons ont été testé en mode flexion et torsion, sauf l'échantillon TT5Z17,5 qui a été testé uniquement en mode flexion au regard de sa géométrie qui n'était pas optimale pour les mesures en modes torsion (faible largeur).

Tableau IV- 5. Caractéristiques géométriques des échantillons vitreux en barre rectangulaire préparés pour les tests en fonction de la température.

Echantillon	Longueur (mm) $\pm 0,01$	Largeur (mm) $\pm 0,01$	Epaisseur (mm) $\pm 0,01$
TT5Z15	55,40	12,00	2,05
TT5Z17,5	58,30	8,20	3,85
TT5Z20	55,00	12,00	2,10
TT5Z22,5	49,50	12,00	2,20
TT5Z25	55,00	12,00	1,87

La figure IV-10.a montre le barreau rectangulaire placé sur le support en brique réfractaire et maintenu par des fils en platine autour de tiges en alumine, un microphone est placé juste au-dessus, au plus près de l'échantillon afin de collecter le maximum de son émis. La figure IV-10.b montre une photographie prise pour un barreau après une mesure de type

flexion, et illustre la difficulté de mise en œuvre de ces mesures, car après le passage de la température de transition vitreuse T_g et sous l'effet de son poids, ces verres se déforment rapidement rendant alors toutes mesures impossibles.



**Figure IV- 10. (a).Photographie d'un barreau pour une mesure en mode torsion.
(b).Photographie d'un échantillon déformé après mesure en mode flexion**

I-2-2. Résultats

Après l'extraction de la fréquence naturelle de vibration, il est possible de déterminer le module d'Young et le module de cisaillement G des échantillons. Lorsque la température augmente, ces deux modules diminuent progressivement (figure IV-11 a et b), et au-delà d'une certaine température nous observons une chute plus rapide des modules élastiques mettant en évidence une augmentation sensible de la vitesse d'écoulement du matériau dès cette température. Cette chute plus rapide du module d'Young met en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les valeurs estimées de la température de transition vitreuse T_g peuvent alors être extraites, ces valeurs sont comparées à celles déterminées par DSC et rassemblées dans le tableau IV-6

Tableau IV- 6. Températures de transition vitreuse déterminées par DSC et par la technique de résonance pour les verres TT5Zy ($y = 15; 17,5; 20; 22$, et $25 \text{ mol } \%$).

Echantillon	T_g (DSC) $\pm 5^\circ\text{C}$	T_g (technique de résonance) $\pm 5^\circ\text{C}$
TT5Z15	332	348
TT5Z17,5	333	343
TT5Z20	334	363
TT5Z22,5	340	354
TT5Z25	343	375

Les valeurs de T_g déterminées par la technique de résonance sont nettement supérieures et varient de manière irrégulière par rapport à celles déterminées par DSC, ceci peut être dû au gradient de températures existant entre le thermocouple et l'échantillon pendant les mesures d'impulsion par excitation et de l'écart de positionnement du porte échantillon qui peut exister entre deux mesures

Pour l'ensemble des compositions, les valeurs des modules élastiques diminuent de manière monotone mais faible de la température ambiante à la température de transition vitreuse. Nous observons une baisse d'environ 20% de la valeur initiale entre la température ambiante et T_g ce qui peut être attribué à l'allongement des liaisons au sein du matériau. Si l'échantillon se déforme (figure IV-10.b), les mesures acquises sont erronées car le système est adapté aux solides élastiques.

La fréquence fondamentale se déplace vers les faibles valeurs avec l'augmentation de la température. La capacité d'amortir k est dépendante des dimensions de l'échantillon c'est pourquoi la connaissance exacte des dimensions des échantillons est très importante pour ces mesures.

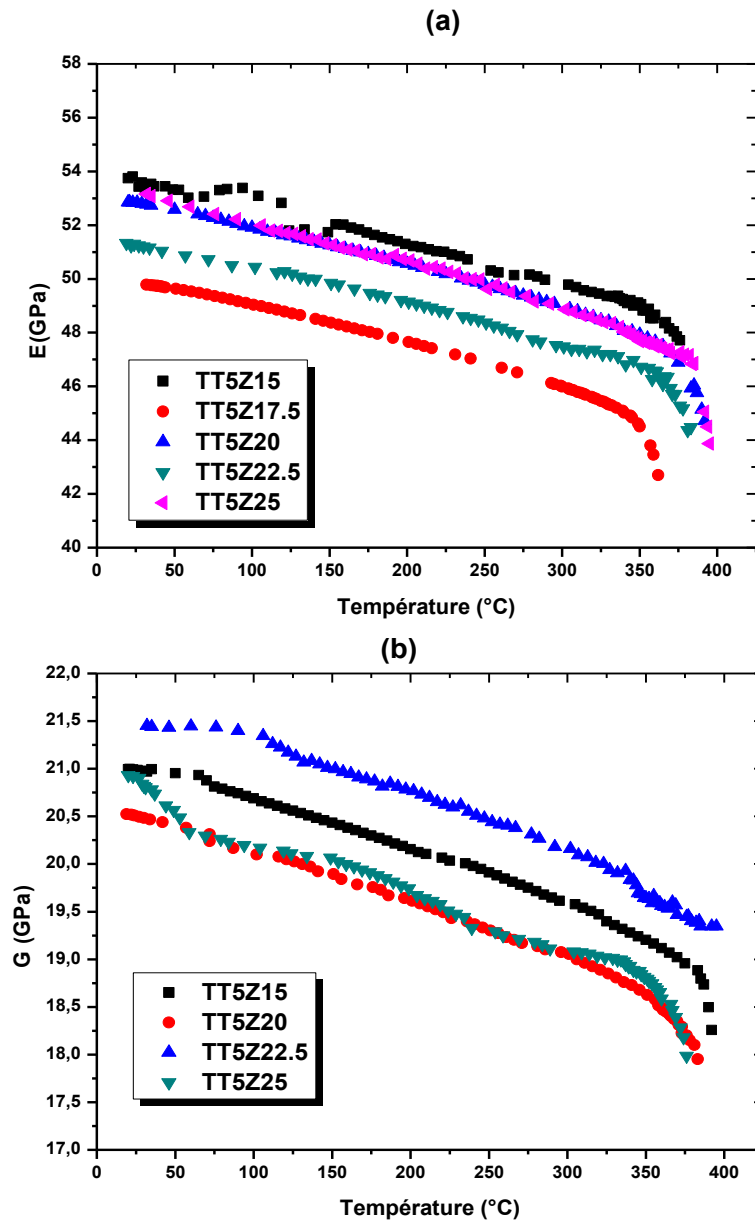


Figure IV- 11. Variation en fonction de la température du module d'Young (a) et du module de cisaillement G (b) pour les échantillons TT5Zy ($y = 15 ; 20 ; 2,5$ et 25).

I-2-3. Discussion

Afin de comparer le comportement mécanique des verres dans la gamme de température au voisinage de la température de transition vitreuse T_g , nous nous intéressons à la pente de la partie au-delà de T_g de la courbe de $G/G_{T_g} = f(T/T_g)$ (ROU 11] (figure IV-12). Généralement, au-delà de T_g ($T > T_g$), le module de cisaillement G peut être décrit par la loi exponentielle suivante:

$$G/G(T_g) = (T_g/T)^{\alpha}, \quad \text{(Equation IV-9)}$$

où $G(T_g)$ représente le module de cisaillement à T_g .

α représente la pente de la courbe pour $T > T_g$. Ce paramètre représente la vitesse de ramollissement qui s'étend entre 0,07 et (α -SiO₂) et 10 (α -Se) d'après la littérature [ROU 11].

Généralement, pour les verres appartenant au même système, α diminue avec l'augmentation de la connectivité du réseau [ROU 11]. Citons par exemple les verres de fluorure de métaux lourd comme le ZBLAN [CHE 00], ce verre est un solide hautement réticulé et son ramollissement est relativement faible ($\alpha = 1,1$), comparable au Ge₃Se₇ ($\alpha = 1$), et CaMgSi₂O₆ ($\alpha = 0,94$). Dans les verres de B₂O₃, les faibles liaisons entre les unités triangulaires planaires BO₃ (par rapport au réseau 3D des cristaux B₂O₃) font augmenter la vitesse de ramollissement ($\alpha = 2,8$) [ROU 11].

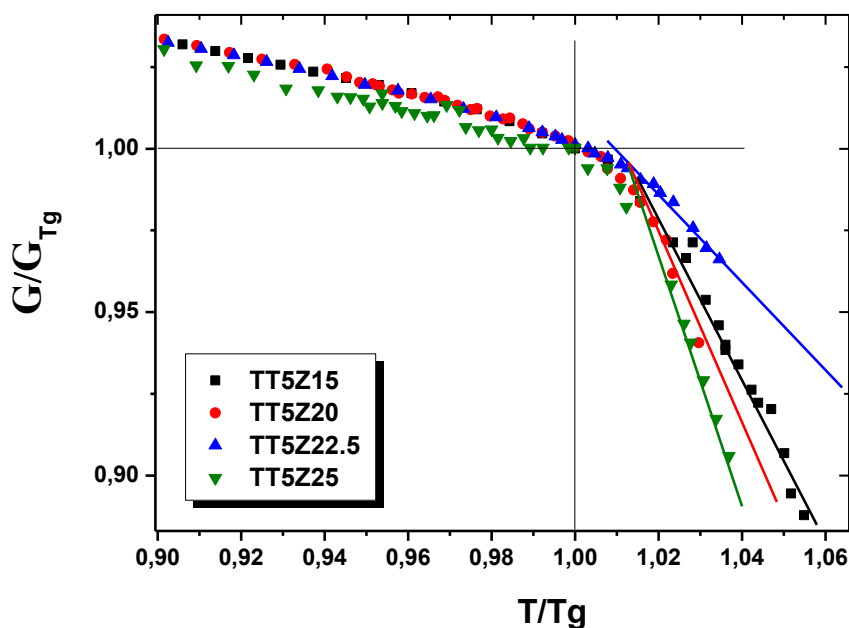


Figure IV- 12. Evolution de G/G_{T_g} en fonction de T/T_g des verres TT5Zy ($y = 15; 20; 22,5$ et 25).

La pente des courbes de $G/G_{T_g} = f(T/T_g)$ pour $T > T_g$ a été déterminée et son évolution est tracée sur la figure IV- 13 en fonction de la teneur croissante en ZnO. Nous observons d'abord une augmentation de α de 2,8 à 3,1 puis une diminution jusqu'à 1,45 pour TT5Z22,5 et à nouveau une augmentation jusqu'à 3,37. L'échantillon à 22,5 % en ZnO présente la plus

faible valeur de α , donc pour cette composition le verre « résiste » plus à la chaleur au-delà de T_g et la vitesse de ramollissement est la plus faible. Cela reflète que la structure pour cet échantillon est plus réticulée et que le réseau est plus proche d'un arrangement 3D. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus pour le coefficient de Poisson et la connectivité des liaisons fractales calculés à partir des mesures ultrasonore à l'ambiante. En effet, pour cette composition, TT5Z22,5, le coefficient de Poisson ν est le plus faible (0,252) et la connectivité des liaisons fractales d est la plus forte, indiquant que le réseau vitreux pour cette composition est fortement interconnecté. La figure IV-14 illustre la superposition de α avec le coefficient de Poisson ν (a) et la superposition de α avec la connectivité des liaisons fractales d (b). Cette composition semble donc parfaitement appropriée à une mise en forme par fibrage.

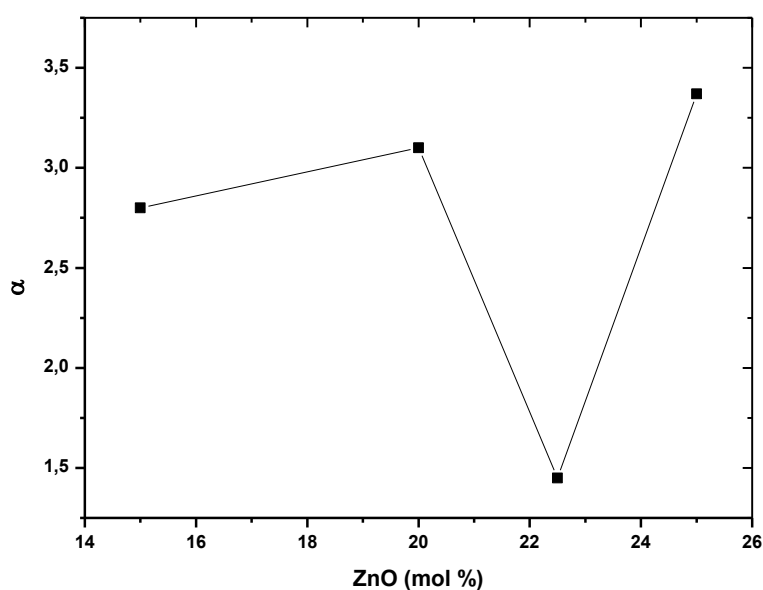


Figure IV- 13. Evolution du paramètre α pour les verres TT5Zyen fonction de la teneur en ZnO.

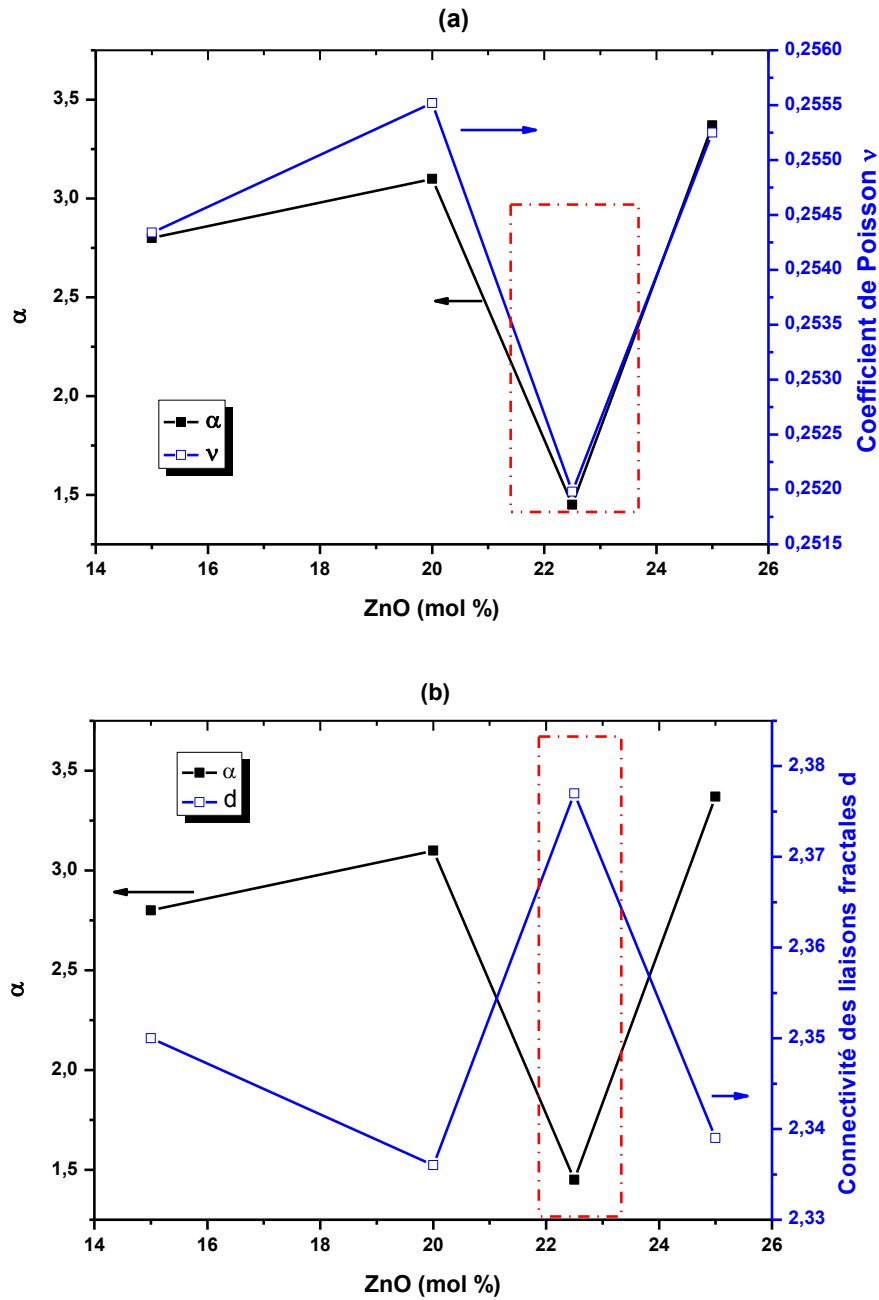


Figure IV- 14. Evolution du paramètre α et du coefficient de Poisson ν (a), Évolution du paramètre α et la connectivité des liaisons fractales d (b), pour les verres TT5Zy en fonction de la teneur en ZnO.

II. Etude des propriétés élastiques des verres du système TGZ

II-1. Etude à l'ambiante par échographie ultrasonore

De même pour les verres du système TGZ, des échantillons sous forme des pastilles vitreuses ont été synthétisés et analysés par l'échographie ultrasonore. Le tableau IV-7 rassemble les caractéristiques géométriques et les masses volumiques des échantillons vitreux synthétisés.

Tableau IV- 7. Caractéristiques géométriques des échantillons vitreux du système TGZ.

Composition	Diamètre (mm) $\pm 0,01$	Epaisseur (mm) $\pm 0,01$	Masse volumique (g.cm ⁻³) $\pm 0,01$
TG5Z10	8,98	1,97	5,49
TGZ15	8,40	2,03	5,46
TT5Z20	7,80	2,06	5,43
TT5Z25	8,35	1,98	5,43
TT5Z30	8,52	2,07	5,40
TTZ35	8,90	2,00	5,40
TT10Z5	8,45	1,89	5,48
TT10Z10	8,26	2,10	5,43
TT10Z15	8,87	2,03	5,41
TT10Z20	8,80	1,99	5,41

II-1-1 Résultats

Les vitesses longitudinale V_L et transversale V_T de l'onde ultrasonore ont été calculées pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy' et leurs valeurs sont données dans le tableau IV-8. La variation de ces deux vitesses pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy' est montrée sur les figures IV-16.a et IV-16.b respectivement. Pour la première série TG5Zy, la vitesse longitudinale V_L augmente linéairement avec l'ajout de ZnO. Ceci est en accord avec l'étude précédente rapportée par Mallawany pour le système binaire de verre

$\text{TeO}_2\text{-x (100-x) ZnO}$, où il a été rapporté que V_L s'accroît de 3468 à 3819 m.s^{-1} quand la teneur en ZnO augmente de 10 à 40 mol % [MAL 93]. Cependant, la vitesse transversale présente deux comportements : pour les concentrations molaires en ZnO au-dessous de 20 mol %, V_T augmente avec l'ajout de ZnO ensuite au-delà de cette composition elle reste presque constante. Concernant la deuxième série du verre TG10Zy', les deux vitesses V_L et V_T augmentent en fonction de l'ajout de ZnO sans aucune particularité.

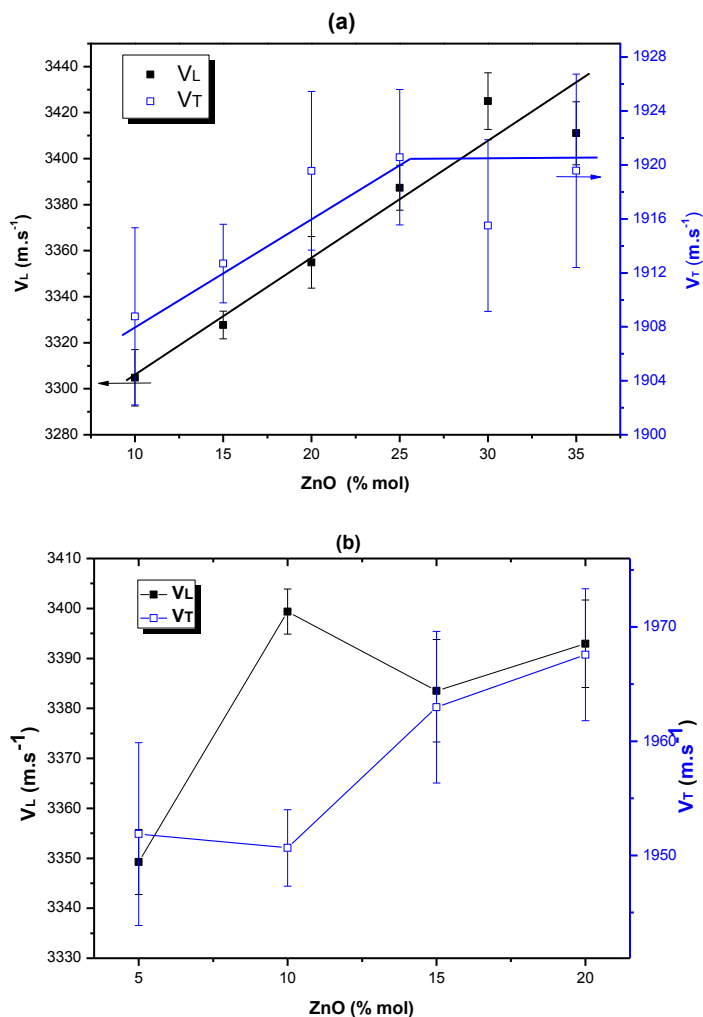


Figure IV- 15. Evolution de V_L et V_T en fonction de la teneur en ZnO pour le verre TG5Zy(a) et TG10Zy(b)'.

Le module d'Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ont été calculés pour ces verres à l'aide des relations données dans le chapitre II (p.88). Les valeurs de E , G et ν sont listées dans le tableau IV-8.

L'évolution du module d'Young E est présentée sur la figure IV-16. E et montre une faible augmentation en fonction de la concentration en ZnO pour la première série TG5Zy

(avec $y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 %). L'évolution en fonction de ZnO est claire pour la deuxième série TG10Zy' (avec $y' = 5, 10, 15$ et 20 %).

Tableau IV- 8: Vitesses longitudinales et transversales de l'onde ultrasonore V_L et V_T , module d'Young E , module de cisaillement G et coefficient de Poisson ν des verres TGZ.

composition	V_L (m.s ⁻¹) ±10	V_T (m.s ⁻¹) ±8	E (GPa) ±0,5	G (GPa) ±0,5	ν
TG5Z10	3304,78	1908,77	49,81	19,92	0,249
TG5Z15	3327,68	1912,69	49,97	19,93	0,253
TG5Z20	3354,90	1919,56	50,37	20,04	0,256
TG5Z25	3387,37	1920,57	50,59	20,02	0,263
TG5Z30	3425,02	1915,51	50,42	19,81	0,272
TG5Z35	3411,03	1919,57	50,28	19,82	0,268
TG10Z5	3349,26	1951,87	51,61	20,76	0,242
TG10Z10	3399,38	1950,65	51,65	20,75	0,254
TG10Z15	3383,52	1962,98	52,15	20,89	0,246
TG10Z20	3392,95	1967,57	52,89	20,91	0,246

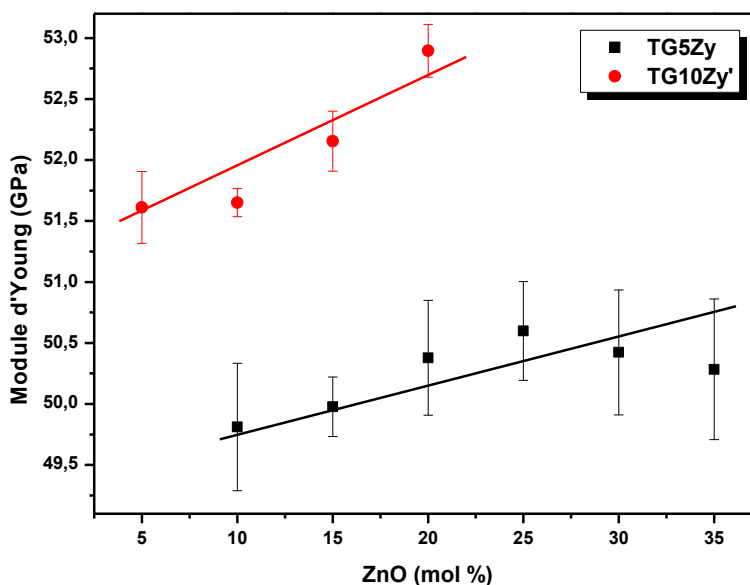


Figure IV- 16. Evolution du module d'Young pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy'

II-1-2. Discussion

D'une manière générale, le module d'Young est relié aux énergies de liaisons et à la compacité du verre [ROU 07]. Donc, les énergies de liaisons interatomiques U_0 et la densité d'empilement atomique C_g , doivent être prises en considération pour comprendre l'évolution

du module d'Young. D'abord, nous nous intéressons aux valeurs d'énergies de liaisons interatomiques U_0 , sachant que $U_{0\text{Te-O}} = 376 \text{ KJ.mol}^{-1} > U_{0\text{Zn-O}} = 250 \text{ KJ.mol}^{-1}$ [RAN 02]. D'après ces valeurs, la substitution de TeO_2 par GeO_2 devrait augmenter le module d'Young, ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux, où nous remarquons que le module d'Young augmente avec l'ajout de GeO_2 (figure IV-16).

Malgré la faible énergie de liaisons $U_{\text{Zn-O}}$ par comparaison à $U_{\text{Te-O}}$ nous observons que le module d'Young augmente légèrement suite à la substitution de TeO_2 par ZnO . Un comportement similaire a été observé pour les verres de borate et de phosphate, lorsque B_2O_3 ou P_2O_5 ont été substitués par Na_2O , le module d'Young a augmenté sachant que $U_{0\text{Na-O}} = 256 \text{ KJ.mol}^{-1} < U_{0\text{P-O}} = 585 \text{ KJ.mol}^{-1} < U_{0\text{B-O}} = 809 \text{ KJ.mol}^{-1}$ [ROU 07]. Le module d'Young dépend effectivement de l'énergie des liaisons interatomiques, mais cette dernière n'est pas suffisante pour expliquer l'évolution des propriétés élastiques tout comme ce que nous avons remarqué pour le premier système vitreux TTZ étudié dans la première partie de ce chapitre.

Focalisons notre attention maintenant sur le deuxième paramètre déterminant dans l'évolution du module d'Young, la densité d'empilement atomique C_g . Pour le calcul de cette grandeur, la coordinence de l'atome de zinc dans le verre a été considérée égale à [6] (pour les compositions en ZnO inférieur à 20 mol %) et égale à [4] (pour les compositions supérieures à 20 mol %) pour les mêmes raisons précédemment expliquées dans le paragraphe I-1.3. Les valeurs de C_g sont listées dans le tableau IV-9 et son évolution en fonction de la concentration en ZnO est montrée sur la figure IV-17. De nouveau, la discontinuité à 20 % de ZnO apparaît dans l'évolution de C_g pour la série TG5Zy, montrant deux domaines où ZnO se comporte différemment.

La valeur de C_g diminue significativement de 0,511 à 0,504 quand la concentration molaire en ZnO augmente de 10 à 20 mol % pour la première série de verres TG5Zy et enfin reste presque constante (figure IV-17). Notons ici que même si nous considérons le nombre de coordinence de Zn^{2+} pour les calculs de C_g toujours égale à [6], cette « singularité » au niveau de l'évolution de C_g en fonction de ZnO est observée. Rappelons que la valeur de C_g est d'autant plus faible que la structure du verre est considérée compacte. Donc, d'après l'évolution de C_g , la substitution de TeO_2 par ZnO favorise la compacité du réseau vitreux. La diminution de la densité d'empilement suite à l'introduction de ZnO semble compenser la diminution des énergies de liaisons interatomiques moyenne. Le même comportement a été observé dans des verres aluminosilicate, où la faible densité d'empilement C_g engendré par l'introduction de Al_2O_3 a compensé la faible énergie de liaison de Al-O par rapport à Si-O

(Al-O ($U_{0\text{Al-O}} = 502 \text{ KJ.mol}^{-1}$) beaucoup plus faibles que Si-O ($U_{0\text{Si-O}} = 800 \text{ KJ.mol}^{-1}$)), et il a été observé une augmentation des modules élastiques [ROU 07].

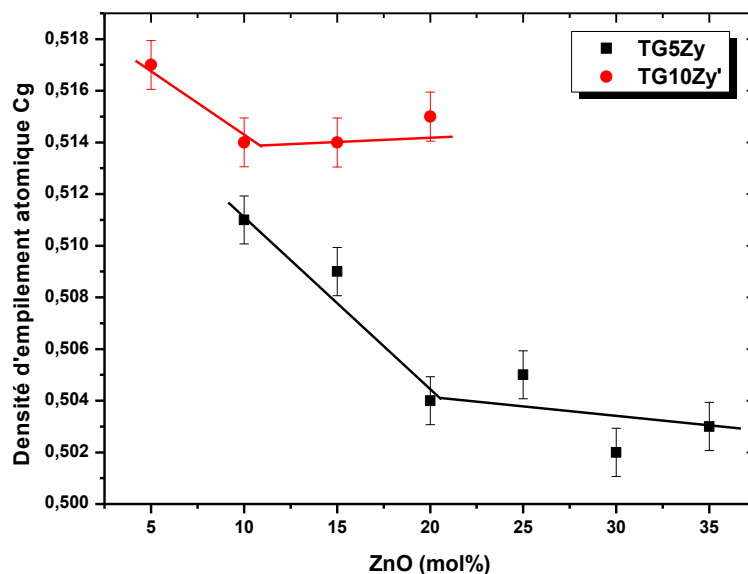


Figure IV- 17. Evolution de la densité d'empilement atomique C_g en fonction de ZnO pour les verres TG5Zy et TG10Zy'.

Un autre facteur très important qui pourrait contribuer à l'augmentation des modules élastiques de ces verres, est la nature ou/et la distance moyenne de la liaison Te-O. En effet, l'étude par spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge dans le chapitre III, a permis de montrer l'augmentation du caractère covalent de la liaison Te-O. De plus, la faible dépolymérisation du verre TGZ observée dans le chapitre III est associée à une diminution de la distance moyenne Te-O, sachant que le verre pur de TeO_2 est formé par des entités TeO_4 connectées via des ponts Te-O-Te symétriques ($d_{\text{Te-O}} = 1,95\text{-}2,02 \text{ \AA}$) et d'autres asymétriques ($d_{\text{Te-O}} = 1,85\text{-}2,20 \text{ \AA}$) [CHA 00]. L'ajout de modificateurs au réseau provoque la transformation des entités TeO_4 en TeO_3 où les liaisons Te-O dans ce dernier sont en moyenne plus courtes s'il on se réfère aux données cristallographiques de la phase TeO_3 constituée d'entités TeO_3 isolées ($d_{\text{Te-O}} = 1,832 \text{ et } 1,896 \text{ \AA}$ [FRI 80]). La nature de la liaison Te-O est donc modifiée et par conséquent affectent la valeur du module d'Young, sachant que plus les liaisons sont covalentes et donc plus rigides, plus l'onde ultrasonore se propage facilement dans le milieu ce qui se traduit par l'augmentation du module d'Young.

Pour récapituler, l'ajout de ZnO dans le verre a provoqué une augmentation des modules élastiques, et c'est le résultat d'une diminution à la fois de la densité d'empilement

atomique C_g et du caractère covalent des liaisons Te-O. Selon ces résultats, l'introduction de ZnO au réseau du verre tellurites rend le verre mécaniquement plus résistant ce qui est cohérent avec l'augmentation de la stabilité thermique des verres avec l'augmentation en fonction de cet oxyde.

De même pour ces verres (TGZ), le coefficient de Poisson a été calculé et les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV-8. L'évolution de ce paramètre en fonction de ZnO est montrée sur la figure IV-18.a. D'après cette figure, le coefficient de Poisson s'accroît lorsque la teneur en ZnO augmente de 10 à 35 et de 5 à 20 mol % respectivement pour TG5Zy et TG10Zy'. Donc une diminution de la réticulation du réseau vitreux est provoquée par l'ajout de ZnO tout comme ce que nous avons observé dans le cas du premier système vitreux TTZ. Ceci est confirmé aussi par la diminution de la connectivité des liaisons fractales d ($d=4G/B$). Rappelons que la connectivité des liaisons fractales d est un paramètre important qui renseigne sur la dimensionnalité du réseau, plus ce paramètre diminue ($d=3$ pour un réseau tridimensionnelle et $d=2$ pour un arrangement bidimensionnel et enfin $d = 1$ pour une structure en chaîne) plus on s'éloigne d'un réseau tridimensionnelle. Pour ces verres d diminue de 2,38 à 2,17 (figure IV-18.b, tableau IV-9) lorsqu'y augmente de 10 à 35 % mol % en ZnO. Ceci est également observé par spectroscopie Raman où l'on observe la diminution du massif localisé vers 450 cm^{-1} responsable de la vibration d'élongation des ponts Te-O-Te, ces ponts assurent la cohésion du réseau. Lorsque ZnO est introduit, ces ponts sont rompus et la réticulation du réseau diminue.

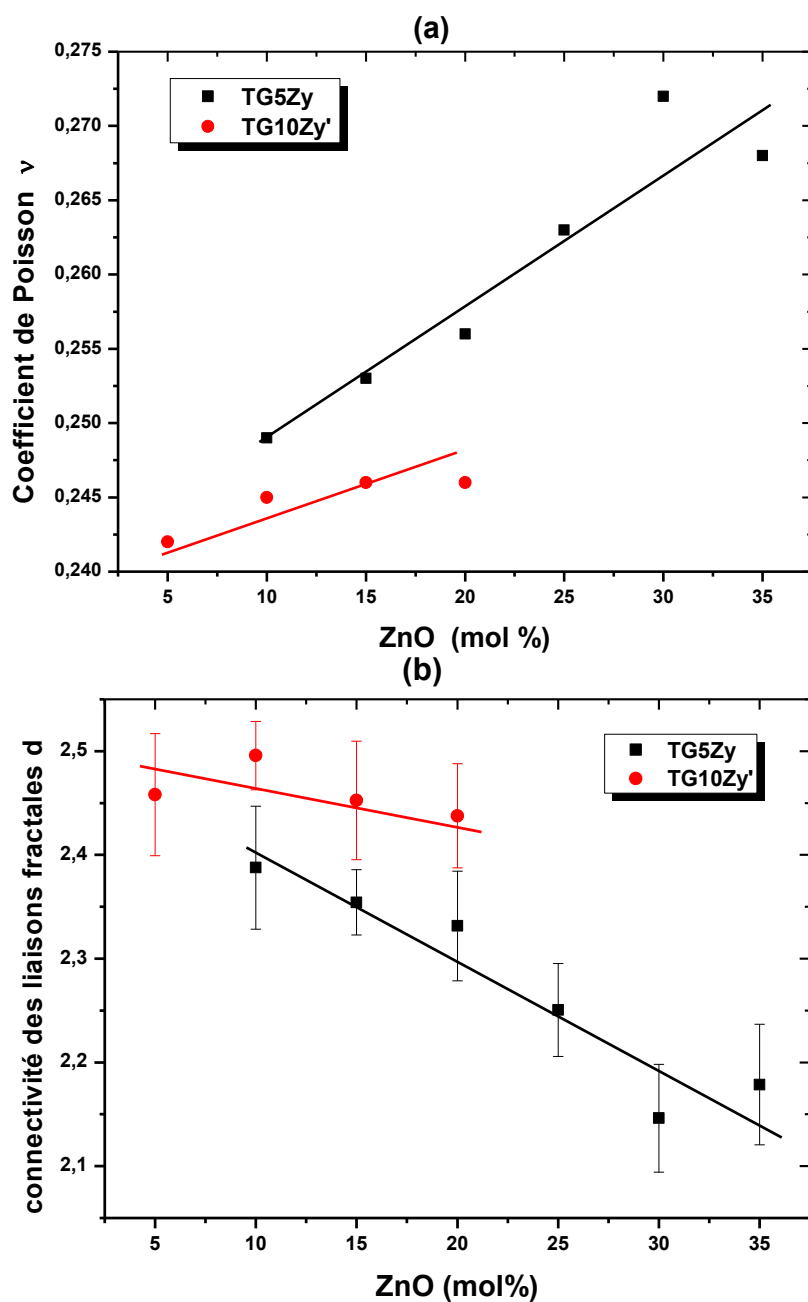


Figure IV- 18. Evolution du coefficient de Poisson (a), de la connectivité des liaisons fractales (b) pour les verres TG5Zy et TG10Zy' en fonction de la teneur en ZnO.

Tableau IV- 9. Valeurs de module d'élasticité isostatique B , de connectivité des liaisons fractales et de la densité d'empilement atomique C_g pour les verres TGZ.

composition	B (GPa) ±0,50	d ±0 ,001	C_g ±0,001
TG5Z10	33,38	2,387	0,511
TG5Z15	33,87	2,354	0,509
TG5Z20	34,38	2,331	0,504
TG5Z25	35,59	2,250	0,505
TG5Z30	36,92	2,146	0,502
TG5Z35	36,39	2,170	0,503
TG10Z5	33,78	2,458	0,517
TG10Z10	33,27	2,495	0,514
TG10Z15	34,07	2,452	0,514
TG10Z20	34,32	2,437	0,515

II-1-3. Rôle du dioxyde de germanium

Focalisons notre attention maintenant sur le rôle du dioxyde de germanium. Tout d'abord nous observons que le module d'Young augmente considérablement lorsque la concentration de GeO_2 augmente de 5 à 10 mol % (figure IV-16). Ceci montre l'augmentation de la rigidité des verres en fonction de l'ajout de GeO_2 . Pour comprendre l'évolution de ce paramètre en fonction de la concentration en GeO_2 , nous comparons les énergies de liaisons interatomiques. Sachant que $U_{0\text{Ge-O}} = 653 \text{ KJ.mol}^{-1} > U_{0\text{Te-O}} = 376 \text{ KJ.mol}^{-1}$ [RAN 02], nous remarquons que l'énergie de liaison interatomique de la liaison Ge-O est beaucoup plus forte que celle de la liaison Te-O. Cette première observation, peut alors justifier l'augmentation du module d'Young avec l'ajout de ZnO .

De plus, la figure IV-18.a montre que le coefficient de Poisson diminue avec l'ajout de GeO_2 ce qui suggère que cet oxyde provoque une augmentation de la dimensionnalité du réseau vitreux, ce qui est en accord aussi avec l'augmentation de la connectivité des liaisons fractales d (figure IV-18.b). Ce fait est en accord avec l'évolution des spectres de diffusion Raman des verres TGx étudiées dans chapitre III, où l'ajout de GeO_2 dans le verre tellurite ne modifie pas la réticulation du réseau.

Par contre, si nous nous regardons l'évolution de la densité d'empilement atomique C_g entre les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy' (figure IV-17), nous pouvons remarquer que l'ajout de GeO_2 engendre une augmentation de C_g , c'est-à-dire que l'ajout de GeO_2 a

provoqué une diminution de la compacité du réseau vitreux. Mais ce fait n'a pas d'influence visible sur l'augmentation du module d'Young. Il semble donc que la forte énergie de liaison interatomique $U_{0\text{Ge-O}}$ et la forte dimensionnalité ont compensé cette diminution de compacité.

En outre, l'augmentation de l'énergie de liaison interatomique moyenne dans le verre et la forte dimensionnalité peuvent être corrélées à l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la concentration de GeO_2 dans le verre.

II-2. Etude en fonction de la température

De même comme pour les verres TTZ, ces verres ont été étudiés en fonction de la température par la technique de résonance. Vue la faible stabilité thermique de ces verres par rapport à celle des verres du système TTZ, seuls deux échantillons ont été synthétisés au sein de ce système ternaire et correspondent aux compositions TG5Z20 et TG5Z25. L'évolution du module d'Young E ainsi que du module de cisaillement G en fonction de la température sont montrés sur les figures IV-19.a et IV-19.b respectivement. Vue la similarité de ces deux compositions, seuls des changements mineurs entre ces deux échantillons au niveau du comportement mécanique en fonction température sont observés. Ils ramollissent presque à la même température et la pente de la partie linéaire de la courbe de G/G_{T_g} en fonction de T/T_g au-delà de T_g ne semble pas différente entre les deux échantillons. Donc la vitesse de ramollissement ne semble pas variée d'après la figure IV-19.c. Cependant, les valeurs de E et de G pour l'échantillon TG5Z25 sont nettement supérieures à celles pour TG5Z20.

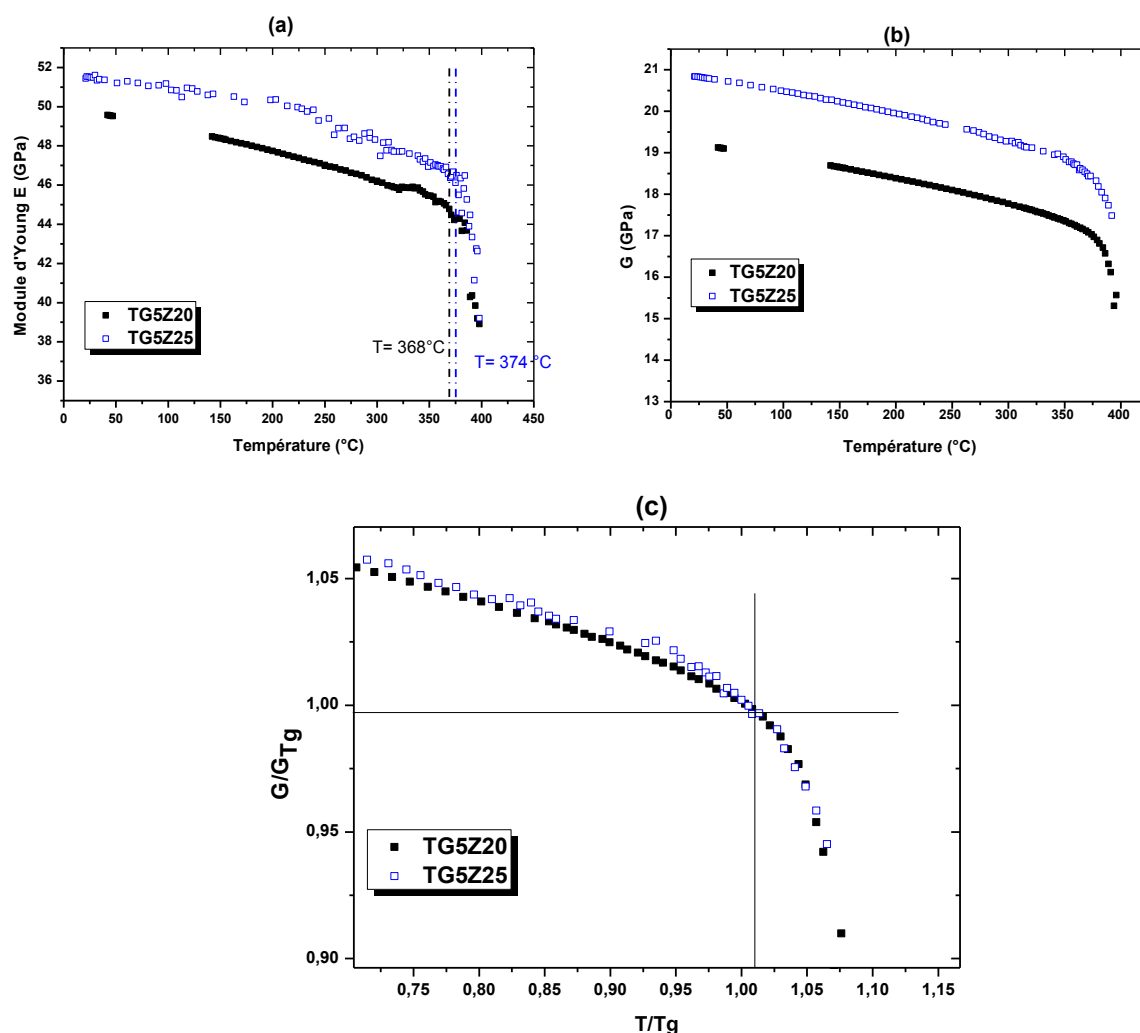


Figure IV- 19. Evolution du module d'Young (a) et du module de cisaillement (b) en fonction de la température pour les deux verres TG5Z20 et TG5Z25. (c) Courbe G/G_{Tg} en fonction de T/T_g pour les deux verres TG5Z20 et TG5Z25.

III. Comparaison du rôle de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de titane sur les tellurites de zinc

A partir de l'étude des propriétés élastiques menée sur les verres appartenant aux deux systèmes ternaires TTZ et TGZ, nous avons essayé de mettre en évidence l'impact de l'introduction de chacun des oxydes TiO_2 et GeO_2 sur les propriétés élastiques des tellurites de zinc. Nous remarquons que le comportement mécanique en fonction de l'ajout de ZnO dans les deux systèmes est différent. Afin de comprendre l'origine de ces deux comportements tout d'abord, il est important d'étudier les verres de tellurites de zinc de manière à mieux comprendre l'évolution des propriétés dans le binaire. Donc dans ce travail

de thèse des pastilles vitreuses ont été synthétisées au sein du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Malheureusement la limite du domaine de synthèse des verres en pastilles se situe entre 20 et 30 mol % ZnO dans le système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et nous n'avons pas pu synthétiser des verres massifs dans la première région de composition (de 10 au 20 mol % en ZnO) qui est cruciale pour notre étude.

La figure IV-20 montre l'évolution des vitesses V_L et V_T de l'onde ultrasonore des verres appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-xZnO}$ ($x = 20; 25; 27,5$ et 30 mol%). Dans la deuxième région de composition ($\% \text{ZnO} > 17,5\%$), nous observons une augmentation des vitesses des ondes ultrasonores. Cette augmentation est liée à la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et Zn-O-Zn , plus rigides que les ponts Te-O-Te [Mal98]. Etant donné que les liaisons Zn-O ont un caractère très covalent dans le polyèdre ZnO_4 , ces derniers contribuent largement à la construction d'un réseau vitreux plus rigide [Moh10].

Cependant, l'évolution des différentes propriétés d'élasticité en fonction du taux de ZnO n'est pas linéaire; entre 25 et 27,5 mol % ZnO, on observe une augmentation du coefficient de Poisson (ν) et une augmentation relative de V_L beaucoup plus accentuée que celle de V_T . L'augmentation du coefficient de Poisson (figure IV-20.b) peut s'expliquer par une probable formation de ces nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn selon une direction préférentielle.

Entre 27,5 et 30 % ZnO, une baisse du coefficient de Poisson (ν) et une augmentation relative de V_L et V_T est observée. La baisse du coefficient de Poisson peut s'expliquer par le fait qu'à cette composition, les nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn participent plus activement à la réticulation du réseau vitreux. Cette réticulation renforce la structure dans les trois directions de l'espace et participe à l'amélioration des propriétés d'élasticité E et G (Figure IV-21).

En effet, la littérature [KOZ 86, SAK 00, MAL 98] confirme que la baisse de V_L, V_T et par conséquent des propriétés d'élasticité est causée par la dépolymérisation du réseau. Les modifications structurales qui suivent cette dépolymérisation s'accompagnent d'une baisse du nombre de liaisons interatomiques et d'une croissance du nombre d'oxygènes non pontants. Alors que pour des concentrations supérieures, la teneur en ZnO est assez élevée pour permettre à cet oxyde de s'insérer dans la structure formant de nouveaux ponts, et de nouveaux tétraèdres avec des liaisons assez covalentes. Par conséquent, une ré-augmentation des modules élastiques est observée.

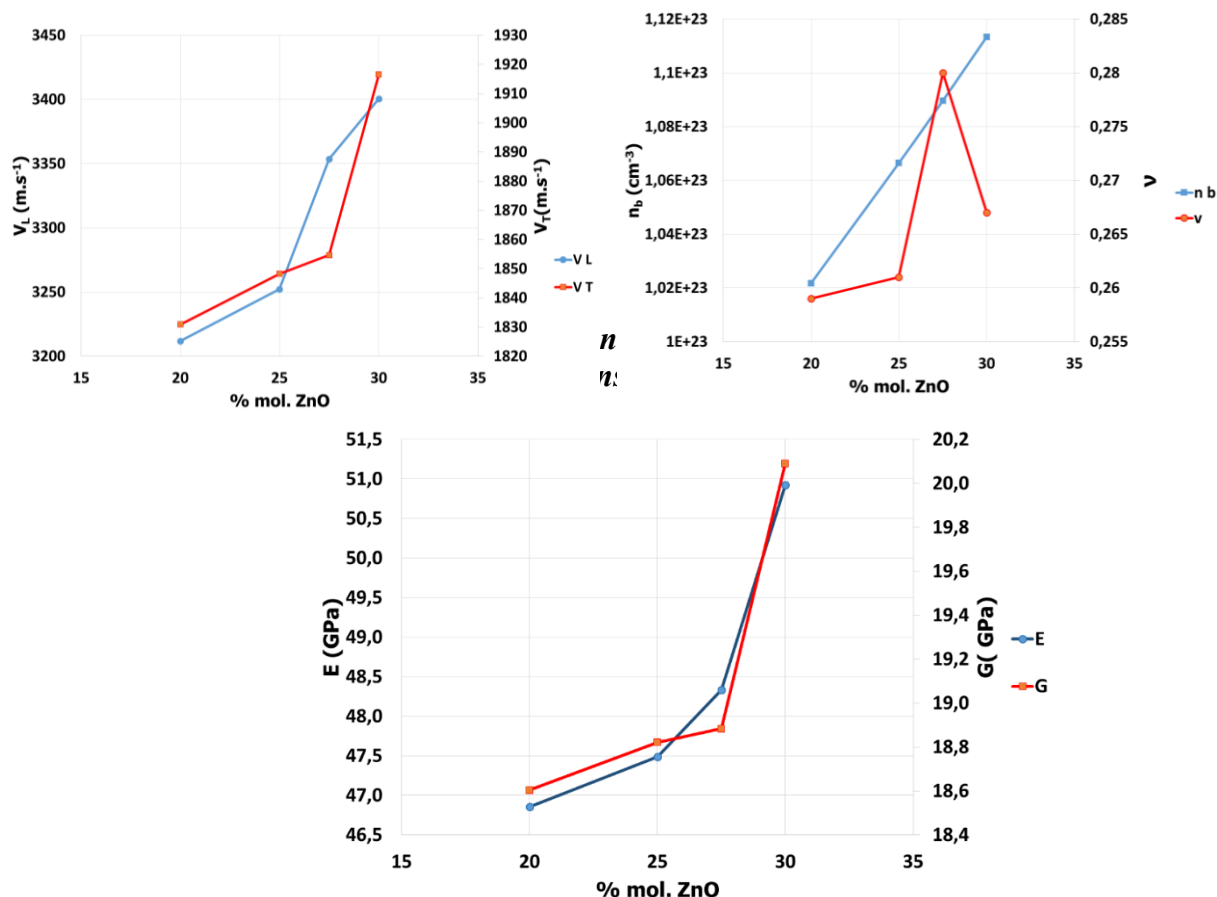


Figure IV- 21. Modules d'élasticité des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$

Compte tenu de nos résultats sur les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et les données issus de la littérature [KOZ 86, SAK 00, MAL 98], il est clair que ZnO montre effectivement deux comportements différents lorsqu'il est inséré dans un réseau vitreux tellurites. En effet, pour les faibles concentrations, cet oxyde diminue la dimensionnalité du réseau par la destruction des ponts Te-O-Te asymétriques et pour les fortes concentrations, il se comporte comme un formateur du réseau formant ainsi de nouveaux ponts Te-O-Zn ou/et Zn-O-Zn.

Gardons cela à l'esprit et regardons l'influence d'un troisième oxyde sur le comportement de ZnO dans les verres tellurites. Si nous considérons le système $95\text{TeO}_2\text{-}5\text{TiO}_2$ (noté TT), et nous allons substituer TeO_2 par ZnO (donc c'est le cas du verre TT5Zy), d'après nos résultats de spectroscopie de diffusion Raman (évolution de l'intensité des bandes H, I et J, chapitre III) et de l'étude des propriétés élastiques (baisse du module élastique puis augmentation), nous retrouvons donc un comportement similaire à celui qui a été observé dans le cas de verres de tellurites de zinc (discuté dans le paragraphe précédent). C'est-à-dire que ZnO se comporte comme dans le cas où il est inséré dans un réseau tellurite pure. Cela

tend à penser que TiO_2 est inséré dans le réseau tellurite et joue le même rôle que TeO_2 . Ceci est en accord avec les études par spectroscopie de diffusion Raman sur les verres TT où il a été observé que les spectres Raman de ces verres ne manifestent pas de changement lorsque la concentration en TiO_2 augmente jusqu'à 18 mol%. De plus ce dernier forme des ponts Te-O-Ti qui sont vibrationnellement équivalents aux ponts Te-O-Te étant donné que les distances des liaisons Te-O et Ti-O sont très proches [SAB 97, UDO 09, NOG 03].

Intéressons-nous maintenant au système $95\text{TeO}_2\text{-}5\text{GeO}_2$ (noté TG) et si nous substituons TeO_2 par ZnO , donc nous nous retrouvons dans le cas du verre TG5Zy. D'après nos résultats sur ce verre, le comportement du ZnO dans ce verre est différent de celui du verre de TeO_2 pur ou bien dans le cas du verre TT. Donc GeO_2 semble perturber le réseau tellurite de sorte que ZnO n'a pas pu se comporter comme dans un verre tellurite. C'est-à-dire que GeO_2 , même pour une faible teneur impose des modifications structurales fortes. Des mesures complémentaires seraient à envisager pour clarifier cela.

Ainsi deux comportements différents sont observés sur l'évolution des modules élastiques des tellurites de zinc en fonction du troisième oxyde ajouté.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés élastiques à température ambiante et en fonction de la température des échantillons vitreux appartenant à deux systèmes ternaires. Nous avons mis en évidence deux comportements avec l'ajout en oxyde de zinc. TiO_2 et GeO_2 influencent le réseau vitreux de manière très différente, même si d'un point de vue vibrationnelle il est difficile de mettre en évidence ce point. Pour les deux types de verres, une augmentation globale des modules élastiques a été observée, ce qui nous a permis de conclure que l'ajout de ZnO contribue à l'augmentation de la rigidité des verres et notamment pour des teneurs élevées (>20 mol%).

Une bonne corrélation est établie entre l'étude vibrationnelle et l'étude des propriétés élastiques vis-à-vis du rôle du ZnO sur la diminution de la dimensionnalité d'une part et sur l'augmentation du caractère covalent des liaisons Te-O d'autre part.

La composition TT5Z22,5 semble être la composition optimale pour une mise en forme par fibrage vu sa faible vitesse de ramollissement et sa grande stabilité thermique.

Références bibliographiques chapitre IV

- [BER 84] D. J. Bergman et Y. Kantor, Phys. Rev. Letters 1984, 53: p.511-514.
- [BOG 90] R. Bogue, R.J. Sladek. Phys. Rev 1990, 42 : p. 5280-5288.
- [BRI 83] B. Bridge, N. D. Patel, D. N. Waters, Phys. Stat. Sol. 1983, 77 : p. 655-668.
- [BRI 86] B. Bridge, A. Higazy, Phys. Chem. Glasses 27 (1986) 1.
- [CHA 00] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, J. Phys. Chem. Solids 2000, 61: p.1499-1507.
- [FRI 80] B. Frit, D. Mercurio, Rev. Chim. Min. 1980, 17: p.192-201.
- [GRE 11] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel, Nature. Material. 2011, 10 : p. 823-837.
- [KOZ 86] V. Kozhukharov, H. Bürger, S. Neov, B. Sidzhimov, Polyhedron, 1986, 5 (3) : p. 771-777.
- [LAI 13] S. Laila, S.N. Supardan, A.K. Yahya, Journal of Non-Crystalline Solids 2013, (376): pp. 14–22.
- [LAM 84] E. Lambson, G. Saunders, B. Bridge, R. El-Mallawany, Journal of Non-Crystalline Solids 1984, 69 : p. 117-133.
- [LIN 10a] D. Linda Ben Jemaa. Thèse de l'Université de Limoges 2010.
- [MAK 73] A. Makishima, J.D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 1973, 12: p. 35-45.
- [MAK 75] A. Makishima, J. D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 1975, 17: p. 147-157.
- [MAL 98] R. El-Mallawany. Materials chemistry and physics 1998, 53: p. 93-120.
- [MOH 10] N.B. Mohamed , A.K. Yahya , M.S.M. Deni , S.N. Mohamed , M.K. Halimah, H.A.A. Sidek Journal of Non-Crystalline Solids 2010, 356: p. 1626–1630.
- [NOG 03] O. Noguera. Thèse de l'Université de Limoges (2003).
- [PIN 00] Ping He, J. Acoust. Soc. Am 2000, 107 (2): p. 801-807.
- [RAN 02] Yu-Ran Luo. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press (2002).
- [ROU 06] T. Rouxel, colloque "Verre matériau fonctionnel du futur" (2006).
- [ROU 07] T. Rouxel. J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90 (10): p. 3019-3039.
- [ROU 11] T. Rouxel, J. of chem. Phys. 2011, 135: p.184-501.
- [SAB 97] J.C. Sabadel, Thèse de l'Université de Montpellier II 1997.
- [SAK 00] S. Sakida, J. Jin et T. Yoko, Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. 2000, 41: p. 65-70.
- [SAP 14] I.N. Sopian, M.I.M. Yusof, A.K. Yahya, chalcogenide letters 2014, 11(10): p. 471 – 484.

- [SAU 01] G.A. Saunders, T. Brennan, M. Acet, M. Cankurtaran, H.B. Senin, H.A.A. Sidek, M. Federico, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 282: p. 291-305.
- [SHA 76] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* 1976, 32: p. 751-767.
- [THO 13] J.G.Thorbahn, J.W. Zwanziger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013, (381): p. 48-53.
- [TOR 4] F. Torres, *Material. Research. Bulletin.* 2004, (39): p. 1431-1434.
- [UDO 09] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merle-Mejean, C. Lasbrugnas, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa, *Materials Research Bulletin* 2009, 44 (2): pp. 248-253.
- [VHE 00] C.C. Chen, Y.J. Wu, L.G.Hwa, *Mat. Chem. Phys.* 2000, 65: p. 306-309.
- [WEL 75] A.F. Wells, *Structure Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford (1975).
- [YAN 13] Y. Guang, Y. Gueguen, J.C. Sangleboeuf, T. Rouxel, C. Boussard-Plédel, J. Troles, P. Lucas, B. Bureau, *J. of Non-Crystalline Solids*, 2013, I3 (77): p. 54-59.

Chapitre V :

Etude des propriétés optiques des verres au sein
des systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Dans le domaine de la commutation optique, l'amélioration des performances passe par l'utilisation de matériaux à fort indice non linéaire. Le matériau choisi pour fabriquer de tels systèmes devra posséder une réponse optique non linéaire intense et rapide, présenter un faible coefficient d'absorption et un large domaine de transparence. Ces exigences se traduisent par un besoin de contrôle et de maîtrise de plus en plus poussé des propriétés optiques. Dans ce chapitre, nous étudions le domaine de transparence optique des échantillons vitreux massifs dans les longueurs d'ondes allant du visible à l'IR proche, et nous examinons également l'évolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de la teneur en ZnO pour les deux systèmes ternaires TTZ et TGZ en suivant la même démarche. La susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois sera aussi mesurée pour le système TTZ et son évolution sera étudiée en fonction de la concentration en ZnO.

I. Propriétés optiques des verres du système TTZ

I-1. Détermination de l'indice de réfraction linéaire

I-1-1. Données de spectroscopie de transmission optique UV-Vis-proche IR

La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser la lumière le traverser. Elle est définie comme le rapport de l'intensité de la lumière émergente à celle de la lumière incidente. Nous parlons donc de coefficient de transmission, et nous pouvons aussi l'exprimer sous forme de pourcentage. La notion de fenêtre de transmission fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux ou de sa longueur d'onde spectrale. L'évolution de la transmission optique d'un verre en fonction de la longueur d'onde spectrale du faisceau lumineux traversant le matériau (courbe qualifiée de spectre de transmission) fait apparaître deux bornes qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'ondes, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bandes de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption de photons se fait par les vibrations inter-atomiques du matériau.

Pour l'étude de la transmission optique, des pastilles de verre polies de quelques millimètres d'épaisseur ($e \approx 2$ mm) ont été utilisées. La collecte des données à température ambiante est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (gamme spectrale 200-3300 nm) fonctionnant en mode double faisceau. La transmission est définie par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Equation V-1})$$

avec I et I_0 étant respectivement l'intensité de la lumière transmise et incidente. Dans la zone de transparence de l'échantillon, l'atténuation du niveau de transmission est due uniquement aux phénomènes de réflexions se produisant à chacune des interfaces (réflexions de Fresnel). Dans cette zone, l'absorption est nulle et il est alors possible d'écrire :

$$T + R = 1 \quad (\text{Equation V-2})$$

où T et R sont respectivement le coefficient de transmission et de réflexion en intensité à une interface air/verre avec :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (\text{Equation V-3})$$

n est l'indice de réfraction du verre. La figure V-1 présente les courbes de transmission optique de quelques échantillons vitreux appartenant aux deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy'. Le pourcentage de transmission T augmente avec la teneur croissante en ZnO pour les deux séries de verres. En outre, pour les verres de la série TT5Zy, nous observons un comportement similaire à celui observé précédemment pour d'autres propriétés étudiées au cours des chapitres III et IV. Il existe effectivement un saut au niveau du pourcentage de transmission entre les compositions TT5Z15 et TT5Z20, comme l'indique la figure V-2.

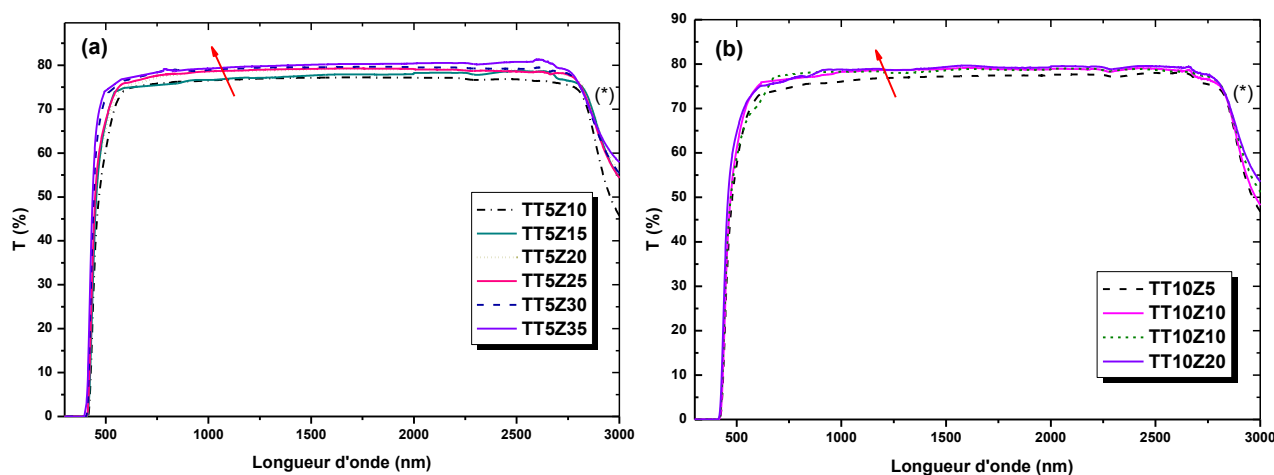


Figure V- 1. Courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR de quelques échantillons vitreux de compositions TT5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) (a) et TT10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20) (b). Les flèches indiquent le déplacement de la transmission en fonction de la teneur en ZnO. Le symbole (*) met en évidence l'absorption due aux groupements OH.

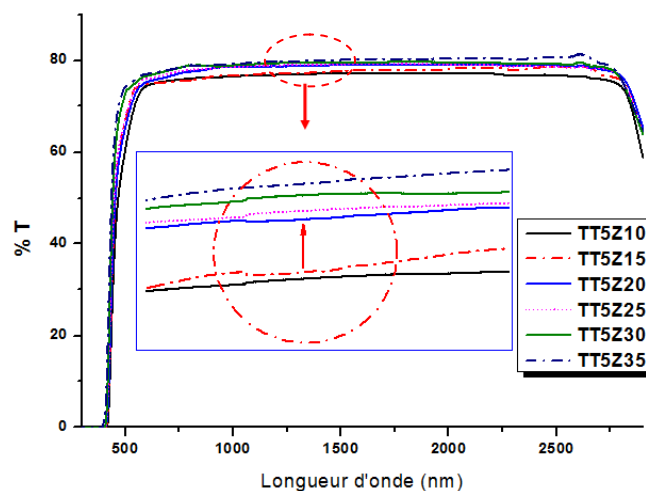


Figure V- 2. Zoom sur les courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR des verres de compositions TT5Zy (y = 10, 15, 20, 25, 30 et 35) permettant de mettre en évidence le "saut" évoqué dans le texte entre les compositions TT5Z15 et TT5Z20.

Extraction de l'indice de réfraction linéaire

Dans la gamme de longueurs d'onde allant de 1000 à 2600 nm, la valeur de la transmission optique peut être considérée comme constante : cette zone correspond à la zone de transparence optique de l'échantillon. Nous avons extrait l'indice de réfraction à partir des données de transmission optique dans cette région transparente. Le coefficient de transmission optique « T » (compris entre 0 et 1) peut être relié à l'indice de réfraction par la formule suivante :

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad \text{(Equation V-4)}$$

Dans ce travail, les indices de réfraction n sont déterminés pour une longueur d'onde $\lambda = 1450$ nm. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux V-1 et V-2. L'indice de réfraction linéaire varie autour de 2-2,1. Ces données sont en général en bon accord avec la littérature pour les verres appartenant au système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [BUR 92, BER 94]. Les valeurs de l'indice de réfraction diminuent clairement avec la concentration croissante ZnO , particulièrement pour la composition à 20 % molaire (cas du verre TT5Z20) où nous remarquons une chute brutale. La figure V-3 met notamment en évidence cette tendance de l'indice de réfraction, ainsi que cet "accident" pour cette composition particulière. Elle permet

aussi de comparer les valeurs de n pour les deux séries TT5Zy et TT10Zy', où nous observons une diminution de n avec l'ajout croissant en TiO_2 .

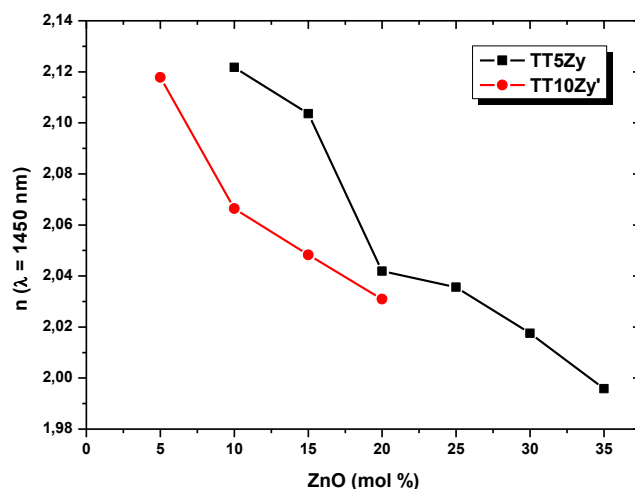


Figure V- 3. Evolution de l'indice de réfraction (à partir des données de transmission optique) en fonction de la teneur en ZnO pour les verres T5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) et TT10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20).

I-1-2. Données d'ellipsométrie spectroscopique

Par ellipsométrie spectroscopique, il est possible de remonter directement aux valeurs de l'indice de réfraction n , du coefficient d'extinction k ainsi que du coefficient d'absorption α (lié à k) dans la gamme d'énergie photonique étudiée (ici dans la gamme allant de 0.5 à 6.5 eV, c'est-à-dire de 190 à 2479 nm). La courbe de dispersion en longueur d'onde de l'indice de réfraction est illustrée sur la figure V-4.a. L'évolution de n en fonction de l'ajout de ZnO pour $\lambda = 1450$ nm, pour les deux séries de verres est présentée sur la figure V-4.b. Un relativement bon accord entre les valeurs de n calculées à partir des courbes de transmission optique et celles déterminées par ellipsométrie existe (cf. tableaux V-1 et V-2).

Les courbes relatives à l'évolution des coefficients d'extinction et d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont présentées sur la figure V-5. Le coefficient d'absorption se déduit en fait du coefficient d'extinction k à partir de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{(Equation V-5)}$$

où α est exprimé usuellement en cm^{-1} et λ correspond à la longueur d'onde incidente. Notons que le seuil d'absorption est décalé vers les faibles longueurs d'ondes en fonction de la teneur

croissante en ZnO, en accord avec le déplacement de la courbe de transmission mis en évidence pour ces mêmes verres (voir plus loin en figure V-6).

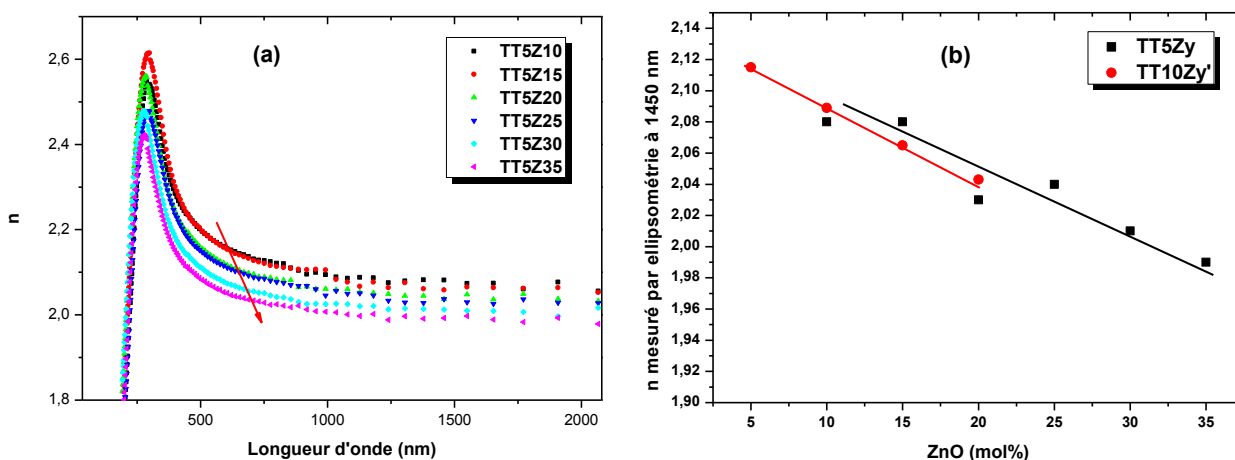


Figure V- 4. Mesures par ellipsométrie spectroscopique: (a) Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les verres TT5Zy, (b) Evolution de l'indice de réfraction (à $\lambda = 1450$ nm) en fonction de la teneur en ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy'.

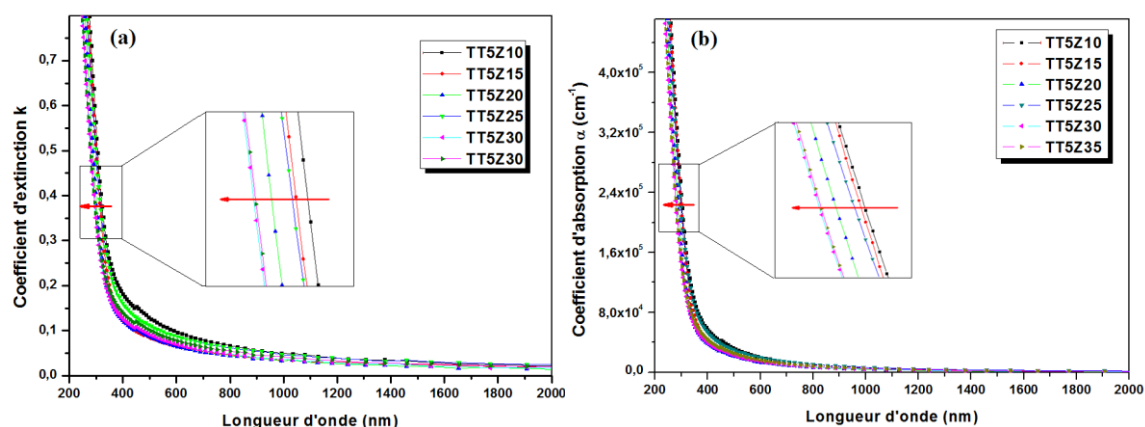


Figure V- 5. Evolution des coefficients d'extinction (a) et d'absorption (b) pour les verres TT5Zy pour différentes concentrations en ZnO.

I-2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Evolution de la largeur de la bande interdite

Les verres tellurites absorbent dans la région spectrale couvrant l'intervalle de longueurs d'onde (200-400 nm) et transmettent complètement la lumière au-delà de $\lambda = 500$ nm d'un photon incident. La limite de transparence aux basses longueurs d'onde est due à l'absorption électronique (band-gap). L'absorption d'un photon se produit dès lors que

l'énergie de ce dernier est suffisante pour provoquer des transitions électroniques au sein du matériau entre les bandes de valence et de conduction : on s'intéresse alors à la zone spectrale correspondante aux seuils de transmission et d'absorption. Un déplacement vers le bleu du seuil de transmission optique des échantillons vitreux est constaté avec l'augmentation du taux de ZnO dans les verres, ce qui est cohérent avec la couleur des pastilles qui devient de plus en plus claire avec l'ajout de ZnO (voir figure III-2). Les figures V-6.a et b mettent finalement en évidence ce déplacement du seuil de transmission dans l'UV-Visible vers les faibles longueurs d'ondes pour les deux séries de verres TT5Z et TT10Z.

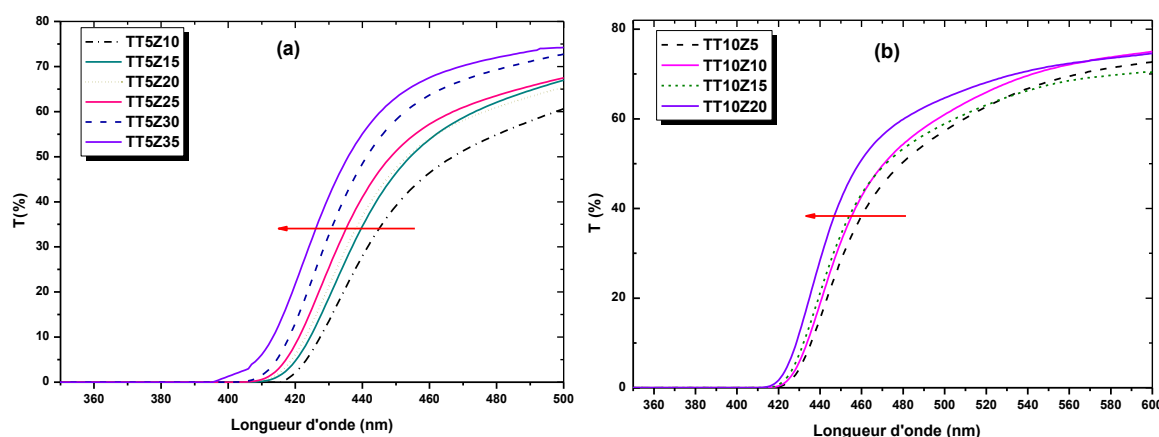


Figure V- 6. Spectres de transmission optique UV-Visible des échantillons vitreux TT5Zy' (a) et TT10Zy' (b) pour différentes teneurs en ZnO. Les flèches en rouge montrent le déplacement du seuil de transmission vers les faibles longueurs d'onde : décalage vers le bleu.

A partir du spectre de transmission optique, les coefficients d'absorption α approchés des échantillons vitreux peuvent être calculés en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad \text{(Equation V-6)}$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon (cm), T est la transmittance et où α est alors exprimé en cm^{-1} . On parle de coefficient approché car les réflexions de Fresnel sont englobées dans la valeur de α déduite à partir de cette relation.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [TAU 72], où E_g est reliée au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^r = A (h\nu - E_g) \quad \text{(Equation V-7)}$$

avec A est une constante, E_g est exprimée en eV, $h\nu$ est l'énergie du photon en eV ($h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et où r correspond quant à lui à un exposant reflétant la nature du processus de

transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. Les valeurs de r peuvent notamment être égales à $1/2$ ou 2 , pour des transitions permises indirectes et directes, respectivement. La structure locale (à courte et à moyenne distances) des verres à base de TeO_2 semble être plus proche de la variété polymorphique $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, en se basant d'abord sur les données de spectroscopie Raman [CHA00] et plus récemment sur les données de diffusion totale des rayonnements X et neutrons [DUR 06, HAM10]. En outre, l'étude de la structure électronique de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ par des calculs de chimie quantique a montré la nature indirecte de la transition électronique inter-bandes [BER 09]. Par conséquent, la valeur de r a été considérée égale à $1/2$ dans le cas de nos verres tellurites, contrairement aux travaux de *Kim et al.* qui considèrent r égal à 2 [KIM 93].

Les valeurs de E_g ont été déterminées par l'intersection de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des abscisses comme le montre la figure V-7 a et b. L'énergie de gap optique E_g augmente en fonction de l'ajout de ZnO pour les deux séries de verres. Les valeurs de E_g sont répertoriées dans les tableaux V-1 et V-2. En effet, E_g augmente de $\approx 2,80$ à $\approx 2,91$ eV, pour la première série (TT5Zy), et de $\sim 2,75$ à $\sim 2,78$ eV pour la deuxième série (TT10Zy'). De plus, les valeurs de E_g avancées sont compatibles avec la légère teinte observée pour les différents verres. Une comparaison entre les valeurs de E_g issues des données de transmission optique et celles déterminées à partir des données d'ellipsométrie (voir tableaux V-1 et V-2) montre quelques différences, mais l'évolution en fonction de la teneur en ZnO est tout de même en bon accord. En outre, la variation de E_g avec la teneur en ZnO pour les verres étudiés est identique à ce qui a été trouvé précédemment pour les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [BUR 92, BER 94] et aussi pour les compositions ternaires vitreuses TT5Zy ($y = 5, 10, 20, 30$ % mol) [KAB 11].

En revanche, les travaux réalisés par Sidek *et al.* [SID 09] ont abouti à des valeurs de E_g , pour des verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, diminuant avec la teneur en ZnO plus importante. Ceci a été expliqué par l'augmentation de la densité des atomes d'oxygène non pontants (NBO). Dans notre cas, la densité d'atomes NBO est probablement aussi augmentée, considérant la dépolymérisation du réseau vitreux mise en évidence par spectroscopie Raman (voir chapitre III). Nos mesures contredisent donc totalement ces derniers résultats.

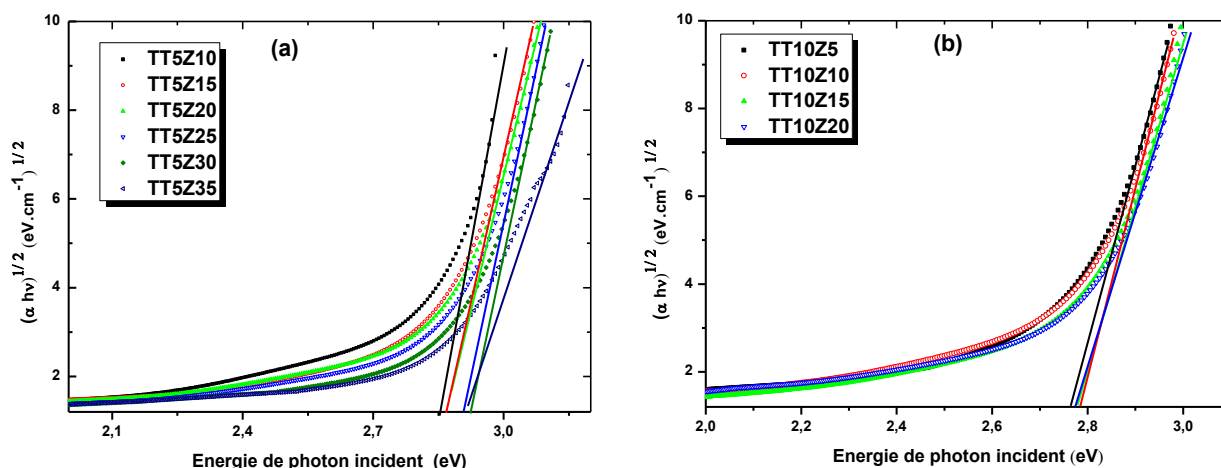


Figure V- 7. Détermination du gap en énergie à partir de la variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO.

Evolution de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important reflétant le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. Cette dernière se détermine comme étant la différence d'énergie entre les extrémités des queues des bandes de valence et de conduction : plus cette énergie sera faible, plus le "désordre" pourra être considéré comme étant important. Précisons ici que pour un verre, étant désordonné, le désordre peut être aussi évoluer en fonction de l'ajout des oxydes modificateurs. Le désordre peut être de nature chimique (différents types de cations par exemple), et/ou de nature structurale (différents types de polyèdres, tétraèdres...).

Rappelons d'ailleurs que dans le cas d'un cristal l'énergie de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par la quantité $E_v - E_c$. L'allure des fonctions de distribution des densités d'états d'énergie $g(E)$ est celle d'une parabole (approximation parabolique) (figure V-8.a).

Pour les matériaux désordonnés comme le verre où se produisent des variations de distances interatomiques et d'angles de liaison, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent aller jusqu'à disparaître. On observe effectivement des queues des bandes de valence et de conduction qui s'étendent jusque dans le gap optique. Enfin, il est aussi possible de rencontrer la présence d'états localisés au sein du gap (existence d'une certaine densité d'états non nulle au sein du gap) (figure V-8.b).

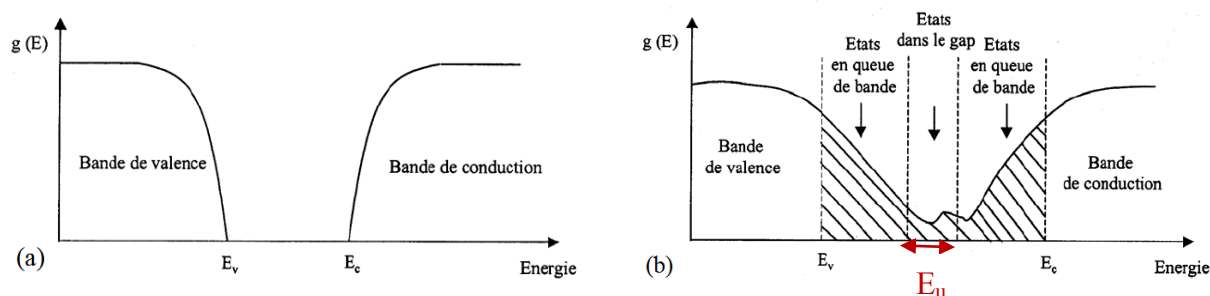


Figure V- 8. Fonctions de distribution des densités d'états d'énergie $g(E)$ dans les bandes [MEB 97] pour un semi-conducteur cristallin (a) et pour un matériau désordonné, en cas d'empiétement des queues dans les bandes (b).

D'après la loi d'Urbach [URB 53], l'expression du coefficient d'absorption α est de la forme :

$$\ln \alpha = \left(\frac{h\nu}{\Delta E} \right) - C \quad \text{(Equation V-8)}$$

où C est une constante, et ΔE correspond en fait à l'énergie d'Urbach E_u .

E_u est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (le coefficient de fit est égal à 0,99). Les valeurs de E_u pour les deux verres de compositions extrêmes (TT5Z10 et TT5Z35) ne sont pas prises en considération étant donné l'allure des courbes correspondantes et l'impossibilité de définir correctement les tangentes à partir de la partie linéaire (figure V-9.a). La figure V-9.a et b montre les courbes de $\ln(\alpha)$ pour les deux séries TT5Zy et TT10Zy'. Pour la série TT5Zy, la valeur de l'énergie d'Urbach E_u peut être considérée comme constante (E_u oscillant entre 0,105 à 0,107 eV) lorsque la concentration de ZnO augmente de 15 à 30 mol %. De même pour la série TT10Zy', E_u semble à peu près constante (0,097 – 0,099 eV) lorsque y' augmente de 0 à 20 mol % (voir tableaux V-1 et V-2). Par contre, E_u semble diminuer en fonction de l'ajout de TiO_2 pour la même concentration en ZnO. Par exemple, pour TT5Z20 $E_u = 0,107$ et pour TT10Z20 $E_u = 0,098$ eV.

Dans la littérature, la diminution de l'énergie d'Urbach a été reliée à la diminution de la fragilité du verre [PAV 11], donc à une augmentation de sa rigidité. En considérant ce point, nous pouvons relier, dans le cas de nos verres, la diminution de E_u en fonction de TiO_2 à une augmentation de rigidité du verre. Ceci est totalement en accord avec l'étude par échographie ultrasonore où nous observons l'accroissement du module d'Young avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 (cf. chapitre IV).

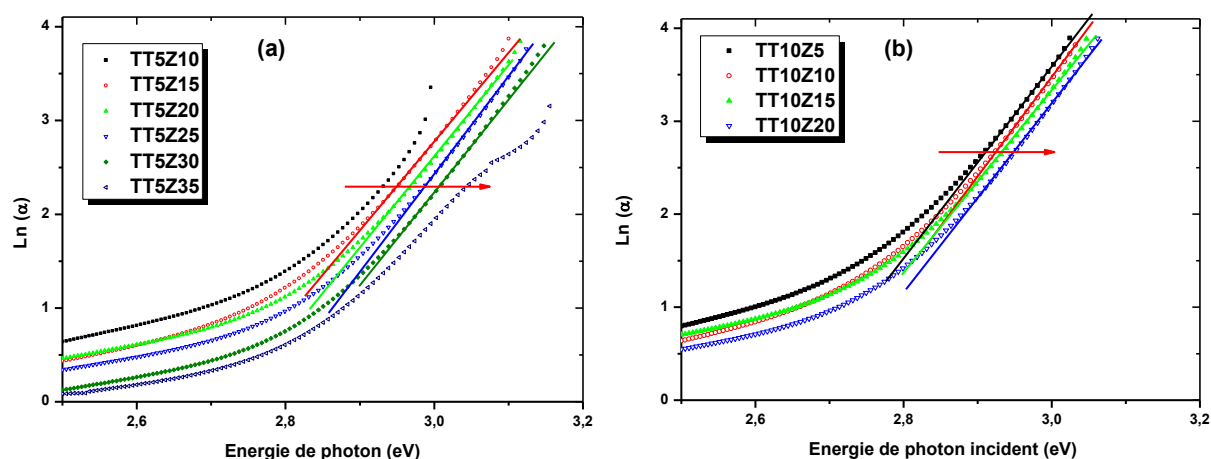


Figure V- 9. Courbe de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour les verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO. Les flèches montrent le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs de E .

*Tableau V- 1. Valeurs d'indice de réfraction, énergie du gap optique, énergie d'Urbach des verres TT5Zy. * Ces valeurs ne sont pas prises en compte.*

Composition	n (1450 nm) (trans)	E_g (eV) trans ($\pm 0,050$)	E_u (eV) trans ($\pm 0,005$)	n (1450nm) (ellipso)	E_g (eV) ellipso ($\pm 0,050$)
TT5Z10	2,121	2,808	0,095 *	2,084	2,972
TT5Z15	2,103	2,829	0,105	2,081	2,982
TT5Z20	2,041	2,850	0,107	2,035	3,050
TT5Z25	2,035	2,867	0,108	2,042	3,205
TT5Z30	2,017	2,880	0,107	2,018	3,220
TT5Z35	1,995	2,913	0,121 *	1,992	3,220

Tableau V- 2. Valeurs d'indice de réfraction, énergie du gap optique déterminée par transmission et par ellipsométrie, énergie d'Urbach des verres TT10Zy'.

Composition	n (1450nm) (trans)	E _g (eV) (trans) (±0,050)	E _u (eV) (trans) (±0,005)	n (ellipso)	E _g (eV) (ellipso) (±0,050)
TT10Z5	2,097	2,750	0,097	2,082	3,041
TT10Z10	2,066	2,755	0,098	2,060	3,053
TT10Z15	2,048	2,773	0,097	2,057	3,084
TT10Z20	2,030	2,780	0,098	2,030	3,162

I-3. Extraction de grandeurs relatives à la nature de la liaison chimique

En utilisant la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde mesurée par ellipsométrie, il est possible de pousser plus loin l'interprétation des données optiques et de chercher à extraire de ces données des grandeurs physiques reliées à la nature même de la liaison chimique et/ou à la longueur de liaison. Pour ce faire, un modèle simple développé par Wemple et Di Domenico sera appliqué [WEM 69, WEM 73]. Ce modèle a été développé pour obtenir une évaluation appropriée de la partie réelle de la constante diélectrique $\epsilon_r(\omega)$. Des hypothèses données pour satisfaire ce modèle :

- Les transitions inter- bandes peuvent être décrites par des oscillateurs individuels ω_n .
- Pour $\omega < \omega_n$, la somme de tous les oscillateurs est approximé comme étant une somme du premier oscillateur fort et une combinaison appropriée des contributions d'ordre supérieur dans lequel seulement les termes $\propto \omega^2$ seront retenus conduisant ainsi à modèle qualifié à un seul oscillateur effectif $\epsilon_r(\omega)$.

Ce modèle va alors permettre d'appréhender la courbe de dispersion à l'aide de la relation suivante :

$$n^2(\hbar\omega) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \quad \text{(Equation V-9)}$$

En fait, l'équation V- 9 se transforme en l'équation suivante (avec $E = \hbar\omega$) :

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_0 E_d} \quad \text{(Equation V-10)}$$

où E_0 et E_d sont deux paramètres reliés aux propriétés optiques du matériau qui représentent l'énergie d'oscillateur électronique moyenne et l'énergie de dispersion, respectivement. Ces

deux paramètres sont des propriétés optiques importantes [KIM 93]. En l'occurrence, E_0 définit la séparation moyenne entre les bandes de conduction et de valence. Indirectement, le paramètre E_0 est aussi relié à la force et la nature interatomiques des liaisons (en particulier la liaison Te-O). E_d représente la mesure de la force moyenne de la transition optique interbandes et est reliée à la coordinence des atomes comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre (voir relation V-11). Pour un verre de TeO_2 pur, $E_0 = 6,85$ eV et $E_d = 23,71$ eV [KIM 93].

En traçant la courbe $1/(n^2-1)$ en fonction de E^2 (où E est l'énergie de photon incident), il est possible de déterminer la pente de la partie linéaire de la courbe et d'en extraire alors la valeur de $-1/E_0E_d$. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de E_0/E_d . La combinaison des deux informations permet finalement de remonter aux valeurs de E_0 et E_d . La **figure V-10** a et b montre les courbes de $1/(n^2-1)$ en fonction de E^2 pour les deux séries de verres. Nous précisons ici que cette approximation a été appliquée pour l'intervalle en énergie entre 1,55 et 3,25 eV, (car cette approximation est valable uniquement pour les photons d'énergie inférieure ou de l'ordre de celle du gap optique).

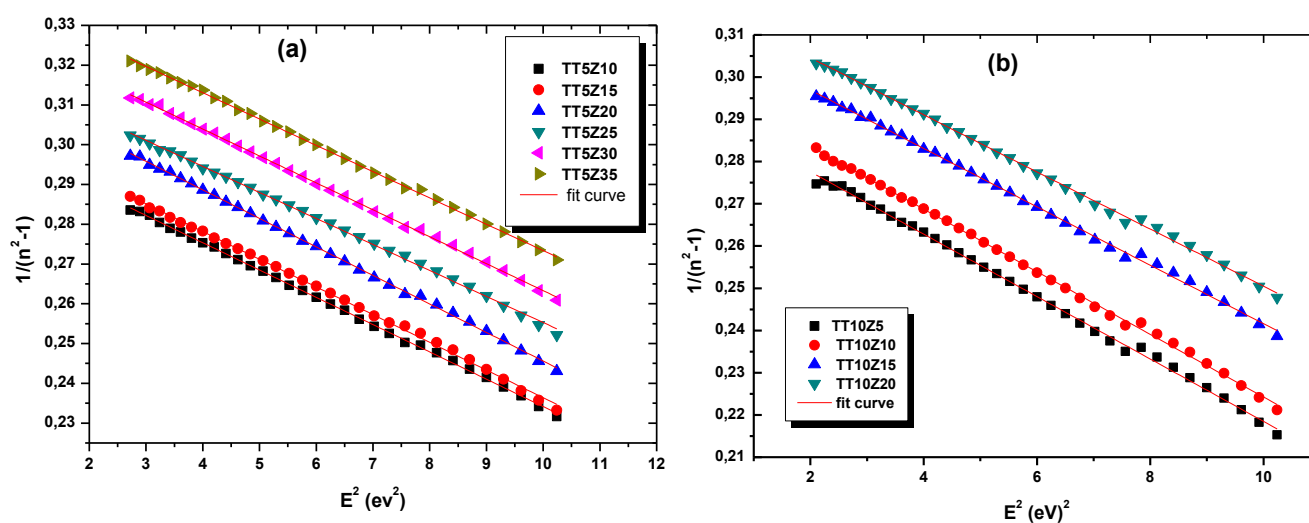


Figure V- 10. Courbes de $1/(n^2-1)$ en fonction de E^2 pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) La qualité des diverses régressions est de l'ordre de 0,998 ;.

Les valeurs de E_0 et E_d pour les présents verres sont répertoriées dans le tableau V-3. En traçant ces deux paramètres en fonction de la composition chimique du verre (figure V-11), nous remarquons que pour la série TT5Zy, E_d diminue globalement en fonction de l'ajout de ZnO. Par contre, E_0 reste constante de 10 à 20 mol % en ZnO pour ensuite augmenter brusquement pour les concentrations supérieures à 20 mol % en ZnO. Pour la série TT10Zy',

E_d montre une valeur presque constante et E_0 augmente progressivement avec l'ajout de ZnO. La brusque augmentation de E_0 à 20 mol % en ZnO pour la série TT5Zy pourrait être corrélée à l'anomalie observée autour de cette composition pour les propriétés structurales et élastiques présentées aux chapitres III et IV. L'accroissement de la valeur de E_0 suggère donc indirectement une augmentation moyenne de la force de la liaison Te-O. Les diverses raisons physiques pouvant justifier un tel comportement seraient que :

- La longueur moyenne de la liaison Te-O diminue.
- La nature même de la liaison chimique soit modifiée.

Ces deux constatations se basent sur les résultats de l'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman et par réflectivité spéculaire infrarouge et notamment par l'analyse de l'éclatement LO-TO (*cf* chapitre III). En effet, la diminution de la longueur de la liaison Te-O est corrélée à la légère dépolymérisation du réseau du verre lors de l'introduction de ZnO, sachant que la distance moyenne $\langle \text{Te-O} \rangle$ observée dans les entités TeO_4 est plus longue que dans le cas des entités TeO_3 . De plus, le caractère covalent de cette liaison augmente en fonction de l'ajout de ZnO comme il a été montré par l'analyse de l'éclatement LO-TO. L'étude des propriétés élastiques a aussi révélé que le module d'Young augmente plus rapidement au-delà de 20 mol % en ZnO (chapitre IV) : ceci pourrait donc être en relation avec un tel renforcement des liaisons Te-O au sein du réseau couplé au raccourcissement de ces dernières.

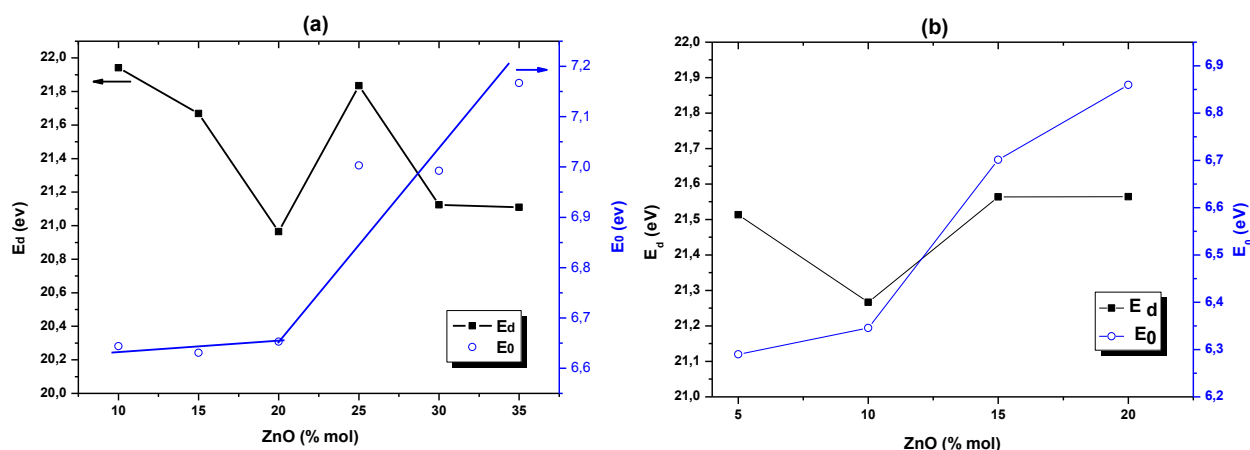


Figure V- 11. Evolution de E_d et E_0 en fonction de la teneur de ZnO pour les deux séries de verres TT5Zy (a) et TT10Zy' (b).

Tableau V- 3. Valeurs de E_0 et de E_d pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.

Composition	E_0 (eV)	E_d (eV)
TT5Z10	21,94	6,64
TT5Z15	21,66	6,63
TT5Z20	20,96	6,65
TT5Z25	21,83	7,00
TT5Z30	21,12	6,99
TT5Z35	21,11	7,16
TT10Z5	21,51	6,28
TT10Z10	21,26	6,34
TT10Z15	21,56	6,70
TT10Z20	21,56	6,86

E_d mesure la force moyenne des transitions optiques entre les bandes et est reliée au nombre de coordination de l'atome de tellure. E_d peut alors s'écrire sous la forme empirique suivante:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad \text{(Equation V-11)}$$

où $\beta = 0,26 \pm 0,04$ ou $0,37 \pm 0,05$ eV pour les composés ioniques et covalents, respectivement, N_c est la coordinence du cation, N_e est le nombre d'électrons effectifs de valence de l'anion (typiquement égale à 8 ici), Z_a la valence de l'anion (ici O^{2-}).

D'après l'équation V-11, la diminution globale de E_d pour le verre TT5Zy peut être attribuée à la légère diminution de la coordination de l'atome de tellure dans le verre en fonction de l'ajout de ZnO suite à la dépolymérisation du réseau par la transformation des groupements TeO_4 en TeO_3 mis en évidence par la spectroscopie Raman lors du chapitre III.

I-4. Indice de réfraction et polarisabilité

La réfraction est caractérisée par l'indice $n = c / v$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide, et v la vitesse de la lumière dans le matériau. L'indice de réfraction dépend de la composition du verre et de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Cet indice de réfraction résulte de la somme des polarisabilités microscopiques des constituants (incluant les ions et les liaisons chimiques entre les ions). La polarisabilité notée α est l'aptitude d'un élément à se polariser en présence d'un champ électrique. Elle reflète l'effet de la déformation du nuage électronique lorsque ce dernier est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur. La polarisabilité des matériaux suit globalement, de manière schématique,

l'évolution de la masse de leurs constituants dans la mesure où plus un ion est gros plus les électrons périphériques, plus écrantés du noyau, seront sensibles au champ électrique extérieur appliqué. Par exemple, la polarisabilité des anions suivant suit cette échelle : $\text{Te}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$, depuis le plus polarisable vers le moins polarisable. En fait, il y a deux causes principales qui conduisent à l'augmentation de la polarisabilité :

- L'augmentation du rayon atomique.

La polarisabilité électronique est directement liée au rayon atomique par la relation [DIM 10] :

$$\alpha = r_0^3, \quad \text{(Equation V-12)}$$

où α (\AA^3) est la polarisabilité et r_0 est le rayon atomique en \AA .

- La diminution de Z^* (charge nucléaire effective).

L'analyse du paramètre α permet en outre de comprendre l'origine de quelques propriétés optiques telles que la non linéarité de troisième ordre [DIM 99]. Dimitrov *et al.* ont étudié la relation existant entre la polarisabilité électronique α et la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre ($\chi^{(3)}$) [DIM 02]. Pour cela, ces auteurs ont tracé, pour un grand nombre d'oxydes, les valeurs de la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre ($\chi^{(3)}$) en fonction de la polarisabilité des atomes d'oxygène $\alpha_{\text{O}^{2-}}$, puis en fonction de la polarisabilité cationique $\Sigma\alpha_i$ et enfin en fonction de la polarisabilité molaire α_m . Il a été ainsi démontré que le ($\chi^{(3)}$) augmente avec l'accroissement de $\Sigma\alpha_i$, de $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ et de α_m . Il existe donc une tendance générale reliant le ($\chi^{(3)}$) ces paramètres.

Il semble alors intéressant d'étudier l'effet de l'ajout de ZnO et de TiO_2 sur la polarisabilité électronique des verres tellurites. Nous avons tout d'abord calculé les valeurs de polarisabilité molaire α_m , à partir des valeurs de l'indice de réfraction en se basant sur la relation Lorenz-Lorentz [KOR 39] :

$$\alpha_m = \frac{3 V_M}{4\pi N_A} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad \text{(Equation V-13)}$$

où n est l'indice de réfraction linéaire, N_A est le nombre d'Avogadro et V_M est le volume molaire de l'échantillon, exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (cf. chapitre IV pour le calcul de V_M), α_m est alors exprimé en (\AA^3). D'après cette relation, l'indice de réfraction est directement lié à la polarisabilité et le volume molaire du milieu.

Admettons que la polarisabilité molaire α_m puisse s'estimer à partir de l'additivité des polarisabilités des cations et anions, pour un oxyde simple ayant la formule A_xO_y , α_m peut alors s'écrire sous cette forme :

$$\alpha_m = (x \alpha_i + y \alpha_{O_2}) \quad \text{(Equation V-14)}$$

où α_i est la polarisabilité du cation A^{n+} (avec $n = 2y/x$), et α_{O_2} est celle des atomes d'oxygène.

Pour un verre formé de plusieurs oxydes, la polarisabilité molaire α_m devient :

$$\alpha_m = \sum \alpha_i + N_{O_2} \alpha_{O_2} \quad \text{(Equation V-15)}$$

où $\sum \alpha_i$ est la somme des polarisabilités des i cations présents dans le verre. Ainsi, pour exemple, pour le verre TT5Z15, $\sum \alpha_i = (0,8 \alpha_{Te^{4+}} + 0,05 \alpha_{Ti^{4+}} + 0,15 \alpha_{Zn^{2+}})$. N_{O_2} est le nombre moyen d'atomes d'oxygène par formule chimique du verre : ainsi, pour le verre TT5Z15, $N_{O_2} = 1,85$.

Dans ce travail, la diminution de l'indice de réfraction avec la teneur croissante en ZnO est attribuée à la faible polarisabilité des cations Ti^{4+} et Zn^{2+} sachant que $\alpha_{Te^{4+}} > \alpha_{Zn^{2+}} > \alpha_{Ti^{4+}}$ (tableau V-4). Pour le verre TT5Zy, α_m diminue de 5,627 à 4,684 Å³ (tableau V-5) lorsque la teneur en ZnO augmente de 10 à 35 mol %. Ceci est en bon accord avec les travaux de Komatsu où la polarisabilité molaire diminue de 5,529 à 4,729 Å³, quand la concentration de ZnO augmente de 20 à 40 % mol dans les verres du système binaire TeO₂-ZnO [KOM 12], ou bien aussi les valeurs reportées dans [MAZ 83]. Les valeurs de V_M , $\sum \alpha_i$, α_m sont listées dans le tableau V-5. En plus de la polarisabilité des cations, l'indice de réfraction, dépend de la polarisabilité des atomes d'oxygène comme le montre l'équation (V-15). La polarisabilité des atomes d'oxygène α_{O_2} a été calculée, en se basant sur la valeur de l'indice de réfraction n (cf Equation V-13), selon la relation suivante [DIM 99] :

$$\alpha_{O_2}(n) = [\alpha_m - \sum \alpha_i] (N_{O_2})^{-1} \quad \text{(Equation V-16)}$$

Comme le montre le tableau V-5, α_{O_2} diminue avec l'ajout croissant de ZnO. Ceci est aussi montré au sein des verres du système binaire (100-x)TeO₂-x ZnO ($x = 20, 30$ et 40 mol %) étudiés par Komatsu [KOM 12], où α_{O_2} diminue de 2,335 à 2,289 Å³. La tendance en fonction de l'ajout de ZnO est donc identique. Nos valeurs sont légèrement plus faibles, ce qui résulte probablement de la faible polarisabilité du Ti^{4+} par rapport à celle du Zn^{2+} .

Tableau V- 4. Valeurs de polarisabilité des cations et de la basicité optique des oxydes correspondants, prises de la littérature [DIM 02]. * Cette valeur sera utilisée dans la deuxième partie de ce chapitre.

cation	α_i (Å ³)	Λ (pour les oxydes correspondants)
Te⁴⁺	1,595	0,99 (TeO ₂)
Ti⁴⁺	0,184	0,96 (TiO ₂)
Zn²⁺	0,283	1,03 (ZnO)
Ge⁴⁺	0,137	0,70 (GeO ₂)*

Tableau V- 5. Valeurs du volume molaire V_M , polarisabilité des cations $\Sigma\alpha_i$, polarisabilité molaire α_m , polarisabilité des atomes d'oxygène α_{O_2-} et de la basicité optique théorique Λ_{th} et expérimentale $\Lambda(n)$.

Composition	V_M (cm ³ /mol)	$\Sigma\alpha_i$ (Å ³)	α_m (Å ³)	α_{O_2-} (Å ³)	$\Lambda(n)$	Λ_{th}
TT5Z10	26,920	1,393	5,627	2,229	0,921	0,992
TT5Z15	26,303	1,327	5,488	2,250	0,922	0,994
TT5Z20	25,682	1,262	5,210	2,194	0,909	0,996
TT5Z25	25,010	1,196	5,096	2,230	0,921	0,998
TT5Z30	24,381	1,130	4,892	2,214	0,916	1,000
TT5Z35	23,747	1,065	4,684	2,194	0,909	1,002
TT10Z5	27,203	1,446	5,679	2,202	0,912	0,980
TT10Z10	27,632	1,322	5,467	2,182	0,905	0,989
TT10Z15	25,858	1,257	5,318	2,196	0,910	0,991
TT10Z20	25,228	1,191	5,102	2,173	0,902	0,995

Une relation intrinsèque existe entre la polarisabilité électronique des atomes d'oxygène α_{O_2-} et la basicité optique (Λ) des solides verres (ici des pxydes). La basicité optique est un paramètre sans unité qui représente la disponibilité électronique de l'oxygène ou le pouvoir de donneur électronique des atomes d'oxygène. Les oxydes avec un faible pouvoir donneur et une forte dureté chimique sont dits acides, et ceux qui ont un fort pouvoir donneur et une faible dureté chimique sont basiques. Duffy a démontré qu'il existe une tendance presque générale entre ces deux paramètres, si α_{O_2-} augmente, Λ aussi augmente comme l'indique la relation suivante [DUF 89]:

$$\Lambda = 1,67 \left(1 - \frac{1}{\alpha_{O_2-}}\right) \quad \text{(Equation V-17)}$$

Nous avons calculé ce paramètre pour les présents verres. Les valeurs de Λ sont rassemblées dans le tableau V-5. Une bonne corrélation a, en outre, été démontrée pour les valeurs de la basicité optique Λ calculées pour ces verres par rapport aux travaux publiés par Duffy dans le cas des verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [DUF 93].

Simultanément, il est possible de calculer Λ théoriquement à partir des valeurs de Λ de chaque oxyde, TeO_2 , TiO_2 et ZnO selon la relation suivante :

$$\Lambda_{\text{th}} = (1-x-y) \Lambda_{\text{TeO}_2} + x \Lambda_{\text{TiO}_2} + y \Lambda_{\text{ZnO}}. \quad \text{(Equation V-18)}$$

Comme le montre le tableau V-5, pour la série TT5Z, la valeur de $\Lambda(n)$ varie de 0,921 à 0,909 lorsque la concentration en ZnO augmente de 10 à 35 mol %. Malgré, la plus forte basicité optique de ZnO par rapport à celle de TeO_2 (tableau V-4), nous observons que la valeur de $\Lambda(n)$ diminue en fonction de l'ajout de ZnO pour une teneur constante en TiO_2 , contrairement à la valeur théorique Λ_{th} qui augmente de 0,992 à 1,002 pour la même série du verre. Une tendance similaire a été observée auparavant pour les verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [MAZ 83].

De ce fait, nous remarquons alors que Λ ne dépend pas seulement des basicités optiques des oxydes formant le verre. Komatsu dans ce contexte a suggéré que la diminution de la basicité optique Λ peut s'expliquer suite à la transformation des entités TeO_4 en TeO_3 , considérant que ces deux groupements n'ont pas la même valeur de Λ ($\Lambda_{\text{TeO}_4} = 0,99$ et $\Lambda_{\text{TeO}_3} = 0,82$) [KOM 12].

Pour récapituler, la diminution de l'indice de réfraction est attribuée essentiellement à la diminution de la polarisabilité électronique des atomes d'oxygène et des cations et peut aussi dépendre de la concentration des entités TeO_4 dans les verres tellurites (cette dernière chutant avec l'ajout de ZnO). Globalement, une bonne corrélation a été observée entre les valeurs des polarisabilités et de basicité optique pour nos verres et celles reportées dans la littérature dans le cas de systèmes chimiquement proches.

L'ajout en dioxyde de titane aux compositions chimiques du binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ a légèrement diminué la polarisabilité molaire, ce qui est cohérent avec la faible valeur de polarisabilité électronique de Ti^{4+} par rapport à Zn^{2+} . Ceci se traduit d'ailleurs par les plus faibles valeurs de n mesurées pour la série TT10Zy' par rapport à TT5Zy.

I-5. Mesure de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre ($\chi^{(3)}$)

Intéressons-nous maintenant aux propriétés optiques non linéaires d'ordre 3 puisque cette propriété est exaltée pour les verres tellurites. En effet, il a été montré que ces verres possèdent des susceptibilités optiques non linéaire d'ordre trois ($\chi^{(3)}$) parmi les plus élevées jamais observées pour un verre d'oxyde (le verre de TeO_2 pur possède notamment une valeur de $\chi^{(3)}$ de l'ordre de 50 fois supérieure à celle d'un verre pur de SiO_2 [KIM 93]).

L'origine de ces propriétés exceptionnelles résulte de la polymérisation des entités structurales ainsi que de la présence de la paire libre électronique $5s^2$ autour de l'atome de tellure [SOU 08]. Par ailleurs, l'ajout d'un oxyde comme TiO_2 connu pour son caractère stabilisant pourrait permettre de conserver ces propriétés en évitant justement de dépolymériser le réseau vitreux.

Les valeurs de la partie réelle de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre, $Re(\chi^{(3)})$, des verres TT5Zy et TT10Zy' (avec $y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 % mol et $y' = 0, 5, 10, 15$ et 20 % mol) ont été mesurées par la technique de Z-scan. Les équations employées pour déterminer la partie réelle de ($\chi^{(3)}$) sont fournies dans le chapitre II. Les résultats de nos calculs sont rassemblés dans le Tableau V-6.

Les valeurs de $Re(\chi^{(3)})$ de nos verres sont plus hautes que celles reportées par Castro-Beltran *et al.* [CAS 11], qui ont publié des valeurs de $1,15; 2,06$ et $2,1 \times 10^{-13}$ esu dans le cas des verres $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}10\text{M}_2\text{O}$ (composition exprimée en % mol) et où M correspond respectivement à K, Na et Li. De plus, nos valeurs sont aussi plus fortes que celles fournies par Eroni *et al.* [ERO 09], pour les verres $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$, $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O-}5\text{BaO}$ et les verres $75\text{TeO}_2\text{-}18\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$: c'est-à-dire $1,92$; $1,49$ et $2,31 \times 10^{-13}$ esu, respectivement. Finalement, en comparaison des valeurs mesurées pour des verres élaborés dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ (des valeurs varient entre $1,32$ et $2,71 \times 10^{-12}$ esu, sans aucune tendance) [HAY 10a], les valeurs actuelles semblent être légèrement plus basses. Il est finalement important de souligner que toutes les valeurs données ci-dessus sont mesurées à l'aide de la même technique expérimentale (par Z-scan).

Tableau V- 6. Valeurs de $Re(\chi^{(3)})$ (10^{-13} esu) pour les verres TTZ déterminées par la technique de Z-Scan.

Composition	$Re(\chi^{(3)})$ (x (10^{-13}) esu)
TT5Z10	8,3
TT5Z15	7,5
TT5Z20	8,3
TT5Z25	6,8
TT5Z30	6,6
TT5Z35	5,9
TT10Z0	9,6
TT10Z5	8,8
TT10Z10	7,8
TT10Z15 (1)	7,1
TT10Z15 (2)	8
TT10Z20	7,8

La figure V-12 représente une courbe de transmission optique normalisée, qui est typique de tous les échantillons analysés. Cette courbe est utilisée, et en particulier le paramètre ΔT_{p-v} , pour extraire la valeur de $Re(\chi^{(3)})$. L'évolution de la valeur de $Re(\chi^{(3)})$ en fonction de la teneur en ZnO, pour les deux séries de verres TT5Zy et TT10Zy', est représentée sur la figure V-13. Dans cette gamme de compositions, il peut être clairement observé que $Re(\chi^{(3)})$ diminue de manière monotone avec l'augmentation de la concentration en ZnO.

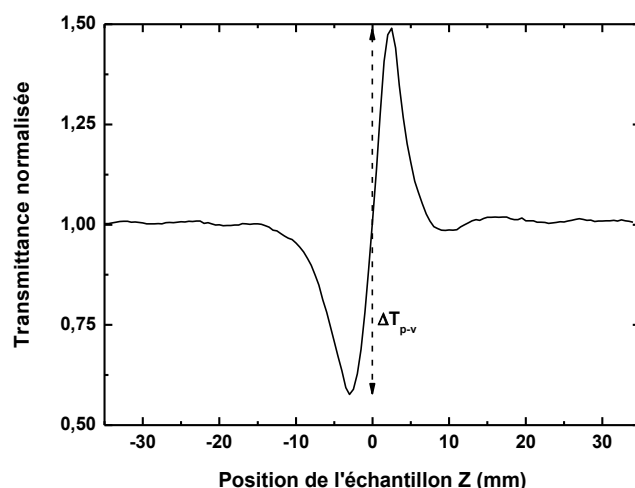


Figure V- 12. Courbe représentative de la transmission optique normalisée d'un verre TTZ lors du déplacement de l'échantillon le long de l'axe optique, en amont et en aval du point focal.

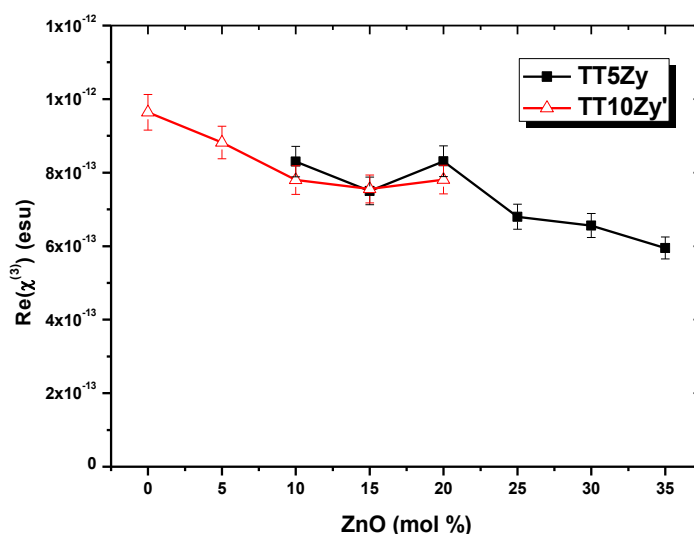


Figure V- 13. Evolution des valeurs de $Re(\chi^{(3)})$ en fonction de la teneur en ZnO pour les verres TT5Zy et TT10Zy'.

Cette diminution progressive de la valeur de $Re(\chi^{(3)})$ en fonction de l'ajout de ZnO dans la composition du verre, est en accord avec la dépolymérisation lente mais progressive du verre mis en évidence par spectroscopie Raman (*cf.* chapitre III). Néanmoins, maintenir le $(\chi^{(3)})$ à une valeur assez forte traduit le fait que l'on conserve malgré tout une bonne proportion ponts Te-O-Te du réseau vitreux.

En effet, des calculs ab-initio ont révélé que l'amplitude de l'hyperpolarisabilité ($Re(\chi^{(3)})$) est reliée à la persistance du réseau tridimensionnel de verre [SOU 08]. En outre, de

précédents travaux expérimentaux ont prouvé que ZnO ne constituait pas l'oxyde modificateur le plus approprié pour obtenir les meilleures propriétés optiques non linéaires du troisième ordre [HAY 10b]. Par contre, les mêmes auteurs considèrent que TiO₂ est un oxyde intermédiaire excellent puisqu'il permet d'éviter la destruction du réseau tridimensionnel de verre. Les deux effets de l'ajout de ZnO et de TiO₂ sont donc antagonistes sur les propriétés optiques non linéaires de troisième ordre et l'étude de ces dernières dans ce système est donc subtile. Dans le présent travail, TiO₂ est présent malheureusement en quantité limitée (5 à 10 mol % seulement). Néanmoins, pour les compositions testées pour nos verres, les données expérimentales semblent montrer que les valeurs de $Re(\chi^{(3)})$ ne sont pas trop affectées par la teneur en TiO₂ deux fois plus importante, ce qui est alors en accord avec la conservation du réseau vitreux.

Plusieurs paramètres permettent d'expliquer la variation observée du $(\chi^{(3)})$ en fonction de la concentration en ZnO. Tout d'abord, dans la littérature, on trouve plusieurs équations empiriques reliant l'indice optique linéaire n et non linéaire n_2 via le $\chi^{(3)}$ [BUT 78, DIM 02, BOY 07]. Citons par exemple l'équation établie par Butcher-Cotter :

$$Re(\chi^{(3)}) \text{ (esu)} = \frac{2 n_0 n_2 \text{ (esu)}}{3\pi} \quad \text{(Equation V-19)}$$

avec n_0 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction linéaire et non linéaire. Il serait donc logique de constater une diminution de la valeur de $\chi^{(3)}$ avec la diminution de l'indice de réfraction linéaire en supposant une valeur de n_2 constante (dans l'équation).

De plus, la légère diminution de $Re(\chi^{(3)})$ peut être corrélée à l'augmentation de l'énergie du gap optique E_g , en se basant sur une relation rapportée par Dimitrov et Sakka [DIM 96] qui relie la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ à l'énergie du gap optique E_g :

$$\chi^{(3)} = \underbrace{\frac{8e^2}{E_g^2} \chi^{(1)}}_{\text{Terme 1}} \left| \frac{11 \tau C}{8E_g} \right| - \underbrace{\frac{2 \chi^{(1)2}}{E_g N}}_{\text{Terme 2}}, \quad \text{(Equation V-20)}$$

avec N est le nombre des électrons de valence par unité de volume, C représente la partie hétéro-polaire de l'énergie du gap optique, e est la charge électronique élémentaire et τ représente la distance par rapport au premier voisin.

Nous constatons clairement que dans cette expression mathématique que l'augmentation du gap optique aura effectivement pour conséquence la diminution de la valeur de $\chi^{(3)}$ (variation du terme 1 plus conséquente que la variation du terme 2).

Dimitrov *et al.* ont finalement étudié l'évolution de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 $(\chi^{(3)})$ en fonction de la polarisabilité des atomes d'oxygène α_{O_2-} , de la polarisabilité

des cations $\Sigma\alpha_i$, polarisabilité molaire α_m et de la basicité optique (Λ) pour différents verres d'oxydes [DIM 99]. Il ressort de ce travail que pour les verres tellurites, la susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3 augmente avec ces paramètres.

II. Propriétés optiques des verres du système TGZ

II-1. Transmission optique dans l'UV-Vis –proche IR

De même pour le système TGZ, deux séries de verres selon les compositions TG5Zy et TG10Zy' avec $y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 et $y' = 5, 10, 15$ et 20 mol %, ont été analysées par transmission optique dans l'UV-Vis et proche IR. La figure V-14 a et b illustre les courbes de transmission optique des échantillons vitreux correspondant à ces deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy', respectivement. Le pourcentage de transmission T augmente avec la teneur croissante en ZnO pour les deux séries de verres. Nous retrouvons ainsi une variation similaire à celle observée dans le cas des verres TTZ. Le seuil de transmission se trouve dans la gamme 345-370 nm (figure V-15), et dépend de la composition de verre, cette gamme est trouvée ainsi plus basse que ce qui a été rapporté dans le cas d'autres verres tellurites (pour exemple, le seuil de transmission varie de 380 à 400 nm pour le verre du système ternaire $(80-x) \text{ TeO}_2-x\text{Tl}_2\text{O}-20\text{ZnO}$ où $x = 10, 20$ et 30 mol % [SOU 10]).

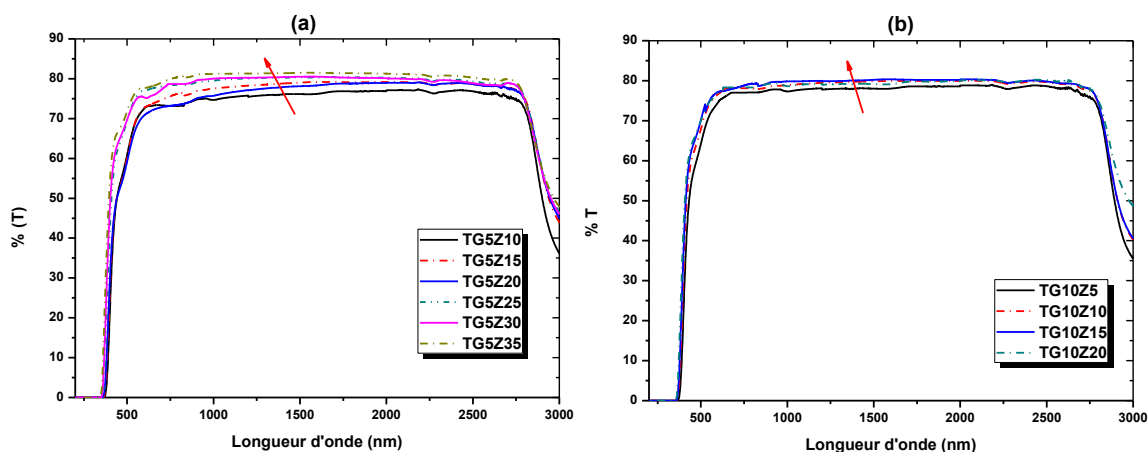


Figure V- 14. Courbes de transmission optique dans l'UV-VIS-proche IR des échantillons vitreux de compositions TG5Zy ($y = 10, 15, 20, 25, 30$ et 35) (a) et TG10Zy' ($y' = 5, 10, 15$ et 20 mol%) (b). La flèche met en évidence l'augmentation de la transmission optique avec la teneur en ZnO plus importante.

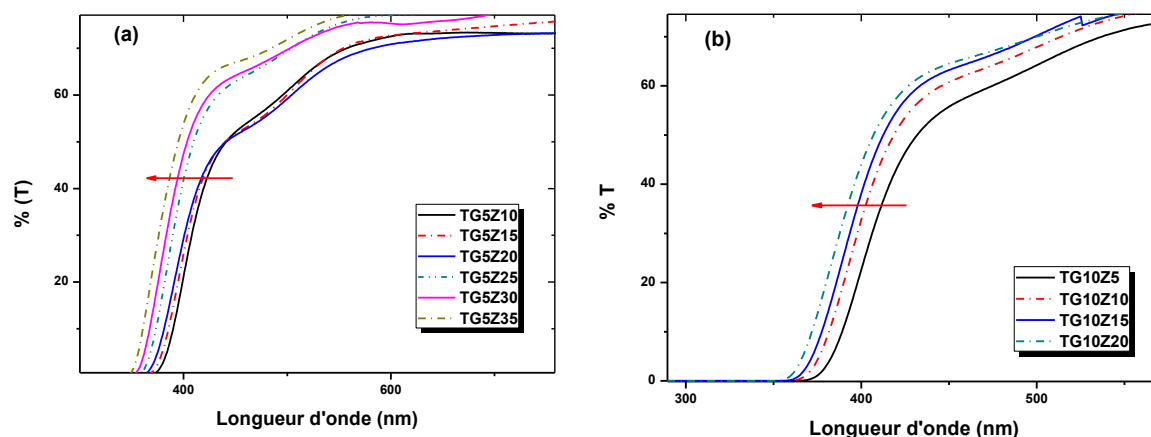


Figure V- 15. Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux TT5Zy (a) et TT10Zy' (b) pour différentes teneurs en ZnO (la flèche montre le déplacement du seuil de transmission vers les plus faibles longueurs d'ondes).

II-2. Détermination de l'indice de réfraction linéaire

De la même manière que ce qui a été réalisé pour les verres TTZ, l'indice de réfraction n est extrait à partir des données de transmission à 1450 nm, suivant la relation (V-4). Les valeurs sont données dans le tableau V-7. L'évolution de n en fonction de la teneur croissante en ZnO pour les deux séries de verres TG5Zy et TG10Zy' est montrée sur la figure V-16. Pour une teneur constante en GeO₂, n diminue progressivement en fonction de l'ajout de ZnO. L'indice de réfraction n diminue de 2,11 à 1,96 et de 2,08 à 2,00 pour les verres TG5Zy et TG10Zy' lorsque la concentration de ZnO dans les différents verres augmente de 10 à 35 mol % et de 5 à 20 mol %, respectivement. Donc, la substitution de TeO₂ par ZnO fait diminuer l'indice de réfraction des verres TGZ. Là encore de la même manière que ce qui avait déjà été observé dans le cas des verres TTZ, les mêmes effets conduisant donc aux mêmes conséquences. Comparons la valeur de n entre les deux séries TG5Zy et TG10Zy', nous remarquons que l'ajout de GeO₂ a provoqué aussi une ample diminution de l'indice de réfraction. Les données sont trouvées en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les verres du système binaire germano-tellurite TeO₂-GeO₂ [MON 10] ou pour des verres du système ternaire TeO₂-GeO₂-Li₂O [YAN 12].

Tableau V- 7 Indices de réfraction des verres TG5Zy et TG10Zy'.

Composition	n ($\lambda=1450\text{nm}$)
TG5Z10	2,11
TG5Z15	2,08
TG5Z20	2,03
TG5Z25	1,99
TG5Z30	1,94
TG5Z35	1,96
TG10Z5	2,08
TG10Z10	2,03
TG10Z15	1,98
TG10Z20	2,00

La diminution de n avec l'ajout soit de ZnO ou de GeO₂ est totalement en accord avec les faibles valeurs de polarisabilité des cations Ge⁴⁺ et Zn²⁺ comparativement à celle du cation Te⁴⁺ (tableau V-4).

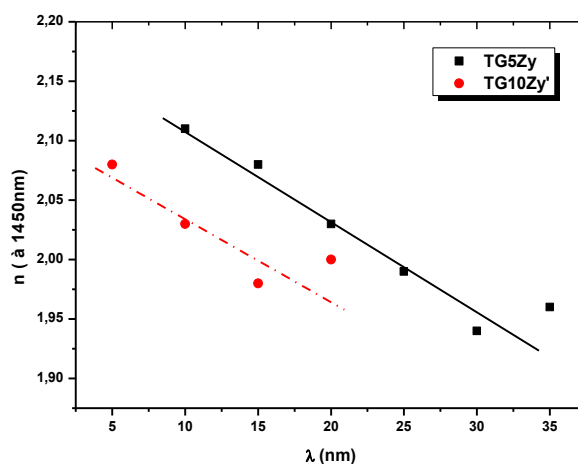


Figure V- 16. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en ZnO des verres TG5Zy (y variant de 10 à 35 mol%) et TG10Zy' (y' allant de 5 à 20 mol%).

II-3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Les verres sont très légèrement colorés, ils absorbent dans la région spectrale 200-400 nm, où une chute de transmission est observée, comme le montre la figure V-15. La chute de la transmission est due aux phénomènes d'absorption associés aux transitions électroniques

qui commencent dans ces longueurs d'onde, en accord avec la légère coloration des verres. Connaissant l'évolution du coefficient d'absorption α (figure V-17) pour les verres en fonction de la teneur en ZnO, il est possible de déterminer la valeur de l'énergie du gap optique E_g suivant la loi de Tauc (voir paragraphe II-2, équation V-7). Cette dernière est déterminée à partir de l'intersection de la partie linéaire de la courbe de $((\alpha h\nu)^{1/2})$ en fonction de $(h\nu)$ avec l'axe des abscisses, comme le montre la figure V-18. Les données ainsi extraites sont reportées dans le Tableau V-8. Il est clair que l'énergie du gap optique E_g est plus grande avec l'augmentation de la concentration de ZnO. La valeur la plus forte de E_g (3,37 eV) a été trouvée pour la plus forte concentration molaire de ZnO (35 %). Ceci est tout à fait en accord avec la transparence de ces verres. En fait, il existe une très légère coloration de ces verres. Cette dernière résulte de la fusion en creuset de platine (Pt). Une fusion effectuée en creuset d'Or (Au) conduit à des verres totalement transparents. Cet effet de coloration des verres provient de la diffusion du Pt lors de la fusion des poudres et correspond à un effet connu, qui est par exemple décrit dans [BOS 13].

Si nous comparons les valeurs de E_g entre les deux séries TG5Z et TG10Z, nous remarquons pour la même teneur en ZnO que lorsque la teneur en GeO_2 augmente, la valeur de E_g augmente (voir tableau V-8). Cette tendance est en accord avec d'autres études antérieures [MON 10]. En outre, par comparaison aux valeurs de E_g reportées dans la littérature pour les mêmes verres, par exemple E_g (TG5Z10) = 1,89 eV [ALT 04], nos valeurs semblent bien plus raisonnables (c'est-à-dire supérieures à 3 eV) et donc en accord avec ce qui est habituellement mesuré dans le cas des verres tellurites. Enfin, l'aspect clair de nos pastilles vitreuses est aussi en accord avec la valeur de E_g avancée.

De même pour ces verres, nous avons calculé les valeurs de l'énergie d'Urbach E_u . E_u est déterminée par le calcul de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon $(h\nu)$ (figure V-18) suivant l'équation (V-8). Les valeurs de E_u sont répertoriées dans le tableau V-8. E_u ne semble peu modifiée par l'ajout de ZnO. Cette énergie est à peu près constante (varie légèrement autour de 0,125 eV pour la série TG5Zy autour de 0,111 eV pour la série TG10Zy'. Par contre, si nous comparons la valeur de E_u lorsque la concentration en GeO_2 augmente de 5 à 10 mol % (série TG5Zy et TG10Zy'), nous constatons que cette énergie diminue avec l'ajout de GeO_2 . Ceci suggère que l'ajout de ZnO entraîne l'augmentation de "désordre" au sein du verre.

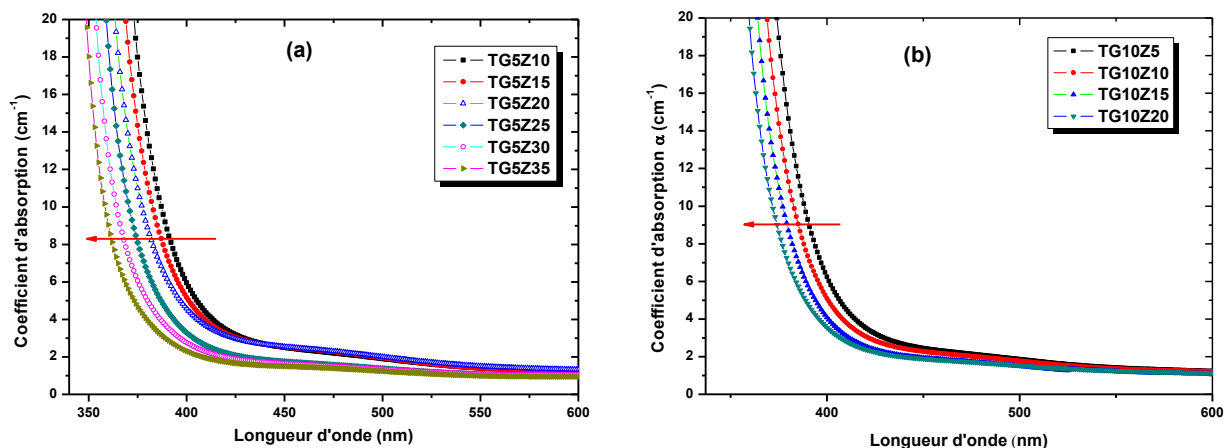


Figure V- 17. Evolution de coefficient d'absorption pour les verres TG5Zy(a) et TG10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO (La flèche montre le déplacement des courbes vers les plus faibles longueurs d'ondes).

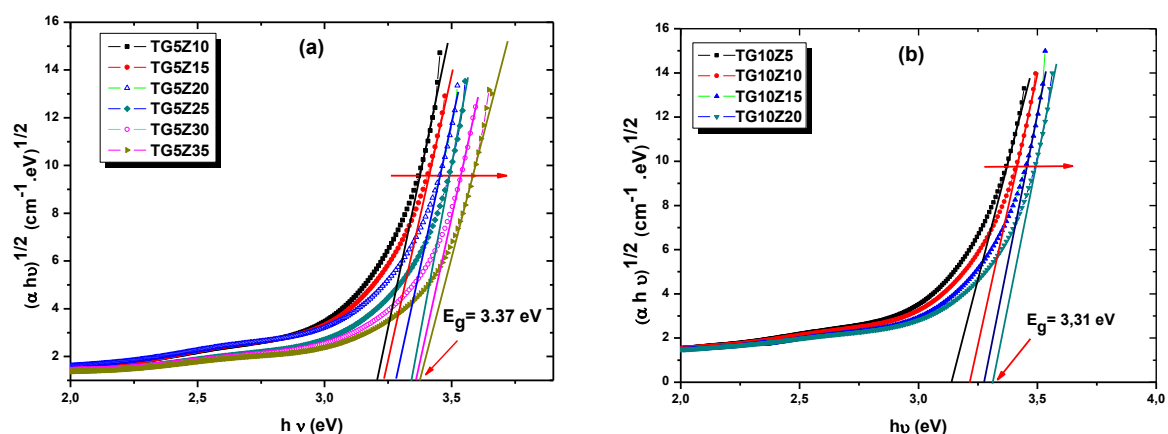


Figure V- 18. Détermination du gap d'énergie par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les verres TG5Zy (a) et TG10Zy' (b) pour différentes concentrations en ZnO (La flèche montrt le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs d'énergies)

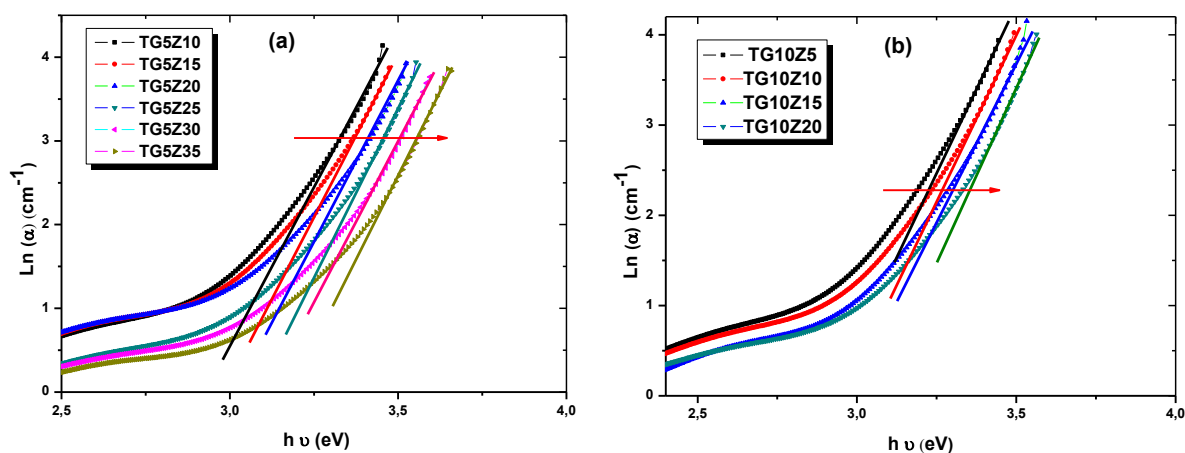


Figure V- 19. Courbe de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) pour les verres TG5Zy (a) et TG10Zy' (b) (La flèche montre le déplacement des courbes vers les plus grandes valeurs d'énergie).

Tableau V- 8. Energie du gap optique E_g et énergie d'Urbach E_u des verres TGZ.

Composition	E_g (eV) ($\pm 0,05$)	E_u (eV) ($\pm 0,05$)
TG5Z10	3,20	0,125
TG5Z15	3,23	0,121
TG5Z20	3,28	0,126
TG5Z25	3,34	0,120
TG5Z30	3,36	0,128
TG5Z35	3,38	0,129
TG10Z5	3,14	0,111
TG10Z10	3,22	0,116
TG10Z15	3,27	0,111
TG10Z20	3,31	0,119

III. Effet de TiO_2 et de GeO_2

Pour comparer l'effet de TiO_2 et de GeO_2 sur les propriétés optiques des verres TeO_2 - ZnO , nous superposons deux spectres de transmission UV-Vis-proche IR de verres ayant la même concentration de ZnO mais appartenant aux différents systèmes (par exemple le verre TT5Z30 et TG5Z30) comme il est montré sur la figure V-20. Nous remarquons d'abord que le dioxyde de germanium permet d'avoir une transmission plus élevée et la limite de transmission est décalée vers les plus faibles longueurs d'onde ($\lambda = 348 \text{ nm}$ pour TG5Z30 et $\lambda = 408 \text{ nm}$ pour TT5Z30), Ceci est parfaitement en accord avec la plus faible coloration des verres TGZ par rapport aux verres TTZ. Cette évolution du seuil de transmission est également constatée pour d'autres teneurs en GeO_2 ou TiO_2 .

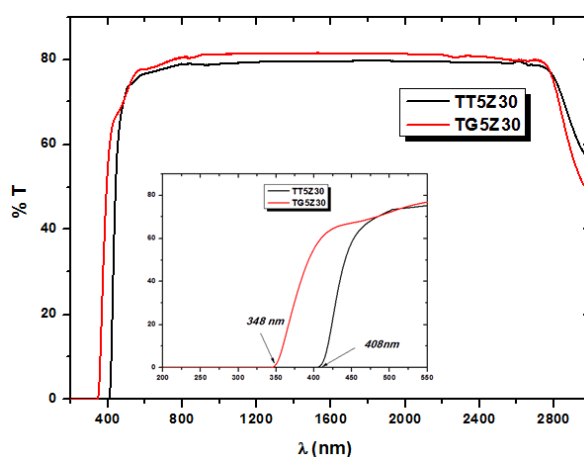


Figure V- 20. Spectres de transmission UV-Vis Proche-IR des verres TT5Z30 et TG5Z30
La courbe en insert montre le déplacement du seuil de transmission en fonction de la composition.

Les valeurs de l'indice de réfraction n sont plus élevées pour les verres TT5Zy que pour les verres TG5Zy. Ceci est totalement cohérent avec les différentes valeurs de la polarisabilité des deux cations (Ti^{4+} et Ge^{4+}) (voir Tableau V-4). Cependant, il semble que la diminution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en ZnO soit plus prononcée pour les verres TG5Zy que pour les verres TT5Zy, comme le montre la figure V-21. Il est à noter aussi que la diminution de l'indice de réfraction en fonction de ZnO pour les verres TT5Zy montre une 'discontinuité' vers 20 mol% en ZnO , ce alors que n'est pas le cas pour les verres TG5Zy où n diminue à peu près linéairement en fonction de la teneur en ZnO .

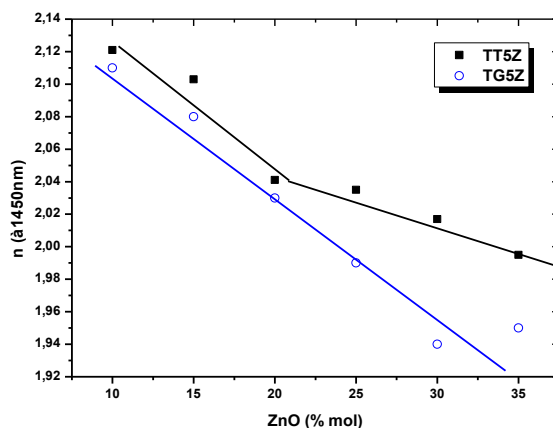


Figure V- 21. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en ZnO pour les deux séries des verres TT5Zy et TG5Zy'.

Afin de résumer, pour les deux systèmes vitreux, l'ajout de ZnO engendre l'augmentation de l'énergie du gap optique. Cependant l'énergie d'Urbach ne semble pas modifiée par l'augmentation de ZnO pour les deux séries de verres (figure V-22). Mais nous constatons que la valeur de l'énergie d'Urbach pour les verres TT5Zy est supérieure à celle des verres TG5Zy. Ceci demeure à expliquer.

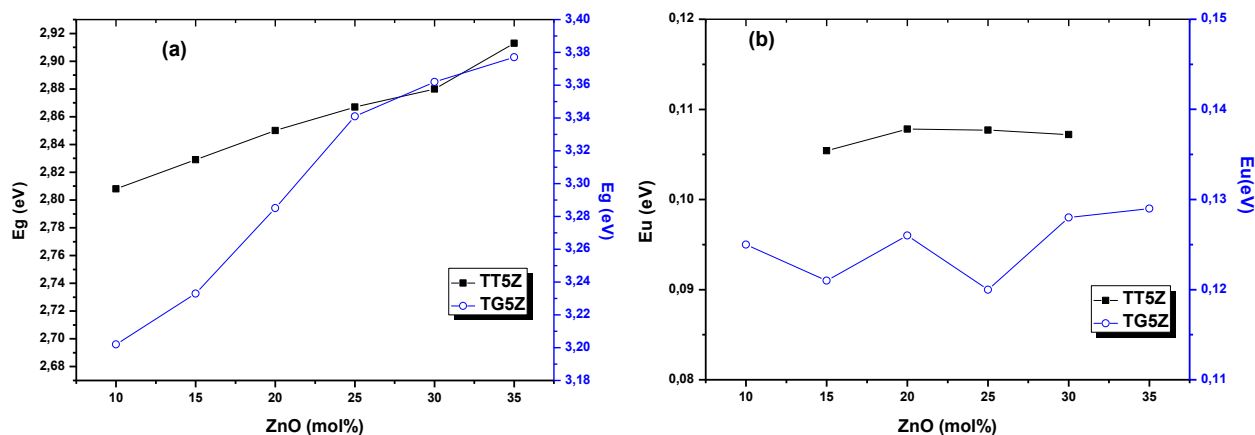


Figure V- 22. Energie de gap optique (a) et énergie d'Urbach(b) pour les deux séries TGZ et TTZ en fonction de la teneur en ZnO.

IV.Conclusion

Dans ce chapitre, une étude complète des propriétés optiques a été réalisée. L'évolution de certains paramètres (tels que la polarisabilité électronique et la basicité optique) en fonction de la composition chimique des verres a permis d'expliquer pour une grande partie l'évolution des dites propriétés. En outre, nous avons constaté que les résultats

obtenus par les études structurales (spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge) lors du chapitre III, sont en accord avec les résultats issus de la mesure des propriétés optiques. En effet, la diminution de la distance moyenne de la liaison Te-O et/ou la diminution du caractère ionique de cette liaison avec l'ajout de ZnO peut être corrélée à la diminution de la polarisabilité molaire des verres. Nous considérons que la dépolymérisation du verre constitue un des facteurs contribuant à la baisse des indices de réfraction linéaire et non linéaire avec l'augmentation de la teneur des oxydes modificateurs.

La diminution de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 avec l'ajout de ZnO dépend de la diminution du degré de 'polymérisation' des entités structurales du verre et donc de la réduction de la dimensionnalité des verres observée par spectroscopie Raman et aussi à travers les études des propriétés élastiques. Une bonne corrélation a été donc établie entre ces trois études : structurale, mécanique et optique. Il demeure néanmoins à poursuivre ce travail, notamment en étudiant les propriétés optiques non linéaires d'ordre trois des verres TGZ par Z-scan.

Références bibliographiques chapitre V

- [ALT 04] F. Altın, V. Kalem, G. Özen, M. L. Öveçoğlu, M. R. Özalp. Key Engineering Materials 2004, 264: pp. 1875-1878.
- [BER 94] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse. Materials Research Bulletin 1994, 29 (9): pp. 933-941.
- [BER 09] N. Berkaine. Thèse de l'université de Limoges 2009.
- [BOL 78] N. L. Boling, A.J. Glass, A. Owyong. Journal of Quantum Electron 1978, 14: pp. 601-608.
- [BOS 13] O. Bošák, P. Kostka, S. Minárik, V. Trnovcová, J. Podolinčiaková, J. Zavadil, Journal of Non-crystalline solids 2013, 377 (0): pp. 74-78.
- [BOY 07] Robert Boyd Rochester, Nonlinear optics, Third edition. New York, 2007.
- [BUR 92] H. Bürger, K. Kneipp. Journal of Non-crystalline Solids 1992, 151: pp. 134-142.
- [BUT 90] P.N. Butcher, D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge Studies in Modern Optics, vol. 9, Cambridge University Press, 1990.
- [CAS 11] R. Castro-Beltran, H. Desirena, G. Ramos-Ortiz, E. De la Rosa, G. Lanty, J. S. Lauret, S. Romero-Servin, et A. Schülzgen. Journal of Applied Physics. 2011, 110 (8): pp. 83-110.
- [CHA 00] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, A. P. Misgorodsky, T. Merle-Mejean, et B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids 2000, 61: pp.1499-1507.
- [DIM 96] V. Dimitrov et S. Sakka, Journal of Applied Physics 1996, 79 (3) pp. 1741 – 1745.
- [DIM 99] V. Dimitrov et T. Komatsu. Journal of Non-Crystalline Solids 1999, 249 (2-3): pp.160-79.
- [DIM 02] V. Dimitrov. Journal of Solid State Chemistry 2002, 163 (1): pp. 100-112.
- [DIM 10] V. Dimitrov, T. Komatsu, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2010, 45 pp. 219-250.
- [DUE 93] J. A. Duffy. Geochimica Cosmochimica Acta 1993, 57: p.3961-3970.
- [DUF 89] J. A. Duffy Physics and Chemistry of Glasses 1989, 30: pp. 1-40.
- [DUR 06] O. Durand. Thèse de l'université de Limoges 2006.
- [ERO 09] F. Eroni, P. dos Santos, F. C. Favero, A. S. L. Gomes, J. Xing, Q. Chen, M. Fokine, I. C., S. Carvalho, Journal of Applied Physics, 2009, 2: pp. 024512- 4.
- [HAM 10] D. Hamani. Thèse de l'université de Limoges 2010.
- [HAY 10a] T. Hayakawa, M. Nogami, P. Thomas. Optical Materials 2010, 32: pp.448-455.

- [HAY 10b] T. Hayakawa, M. Koduka, M. Nogami, J.-R. Duclere, A. P. Mirgorodsky, P. Thomas. *Scripta Materials* 2010, 62 (10): pp.806-809.
- [KAB 11] I. Kabalci, N. Öztürk Körpe, T. Duran, M. Özdemir. *Physic status solidi* 2011, 8 (9): pp. 2629-2632.
- [KIM 93] S.-H. Kim, T. Yoko, S. Sakka. *Journal of American Ceramic Society* 1993, 71: pp. 2486-2490.
- [KOM 12] T. Komatsu, N. Ito. *Solid State Sciences* 2012, 14 (10): pp.1419-1425.
- [KOR 39] E. Kordes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1939, (241): pp. 1-38.
- [MAZ 83] O. Mazurin, M. Streltsina, T. Shvaiko. *Handbook of Glass Data, Physical Science Data* 15, Part A. Elsevier. Amsterdam 1983.
- [MEB 97] B. Mebarki. *Thèse Université de Toulouse* 1997.
- [MON 11] G. Monteiro, Luís F. Santos. *Journal of Non-crystalline Solids* 2011, 357 (14): pp. 2695–2701.
- [PAV 11] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana. *Physica B: Condensed Matter* 2011, 406: pp.1242-1247.
- [SID 09] H.A.A. Sidek, S. Rosmawati, Z.A. Talib, M.K. Halimah W.M. Daud. *American Journal of Applied Sciences* 2009, 6 (8): pp. 1489-1494.
- [SOU 08] M. Soulis, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, M. B. Smirnov. *Physics of Non-Crystalline Solids* 2008, 354 (2–9): pp. 199-202.
- [SOU 10] M. Soulis, J. -R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, P. Thomas. *Materials Research Bulletin* 2010, 45 (5): pp. 551-557.
- [TAU 72] J. Tauc, A. Menthe. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1972, 569: pp. 8-10.
- [URB 53] F. Urbach. *Physical Review* 1953, 92: p.1324.
- [WAN 70] C. C. Wang. *Physical Review B*, 2 1970 p. 2045.
- [WEM 73] S. H. Wemple. *Physical Review* 1973, B,7: pp. 3767-3777.
- [WEM 69] S. H. Wemple et M. DiDomenico. *Physical Review Letters* 1969, 23 (20): pp. 1156-1160.
- [YAN 12] G.Yankov, L. Dimowa. *Optical Materials* 2012, 35: pp. 248-251.

Conclusion générale

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la thématique de l'étude de nouveaux verres à base de dioxyde de tellure pour des applications en optique non linéaire. L'objectif essentiel était de synthétiser de nouveaux verres transparents sur un large domaine spectral, stables thermiquement, possédant de bonnes propriétés élastiques et d'excellentes propriétés optiques non linéaires. Notre choix s'est porté sur les deux systèmes $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$, au sein desquels nous avons fait varier la teneur en oxyde de zinc. Les oxydes de TiO_2 et GeO_2 sont connus pour leur aptitude à limiter la dépolymérisation des verres tellurites et ainsi conférer aux matériaux d'excellentes propriétés optiques non linéaires. Le dioxyde de germanium permet aussi d'avoir des verres avec une excellente transmission dans l'infrarouge. Quant à l'oxyde de zinc, il permet de minimiser les pertes en absorption dans les fibres optiques.

Deux nouveaux systèmes vitreux ont été mis en évidence $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$. Les verres présentent une grande stabilité thermique. La stabilité thermique des verres TTZ et TGZ augmente en fonction de l'ajout de ZnO , TiO_2 et GeO_2 . Une composition ayant une excellente stabilité thermique semble intéressante pour une mise en forme par fibrage, en effet l'écart entre la température de transition vitreuse T_g et la température de première cristallisation T_0 est de 135°C pour le verre TT10Z20.

L'étude vibrationnelle réalisée par spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge, a mis en évidence une faible dépolymérisation du réseau vitreux par la rupture des chaînes formées via des ponts Te-O-Te . Pour les teneurs élevées en ZnO , ce dernier contribue à une compensation de cette rupture par la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn . La réflectivité spéculaire infrarouge a permis d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques. En effet, l'ajout de ZnO dans les deux séries de verres TTZ et TGZ engendre une augmentation du caractère covalent des liaisons Te-O .

Une étude complète des propriétés élastiques a été menée à la fois à température ambiante et en fonction de la température, notamment au passage de la température de transition vitreuse

- L'augmentation de la teneur en ZnO dans les verres TTZ et TGZ a augmenté globalement les modules élastiques. Par contre, ZnO engendre une diminution de la réticulation du réseau vitreux qui se traduit par l'augmentation du coefficient de Poisson. Ce fait est en accord avec la dépolymérisation du réseau vitreux mis en évidence par l'étude vibrationnelle.
- Pour les verres du système TTZ, nous observons un double effet de ZnO en fonction de la concentration de celui-ci dans le verre. Cet effet est similaire à celui qui a été décrit dans la littérature pour les verres tellurites de zinc ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$). Par contre, pour les verres du système ternaires TGZ, on n'observe pas cette singularité donc l'ajout d'oxyde de germanium engendre une modification structurale des tellurites de zinc.

Le comportement mécanique des verres TTZ au voisinage de la température de transition vitreuse a été étudié par la technique de résonance. Cette étude a montré que l'échantillon TT5Z22,5 est le verre qui possède la plus faible vitesse de ramollissement. De plus, l'étude des propriétés élastiques à la température ambiante a montré une forte réticulation du réseau pour cet échantillon. En outre, cette composition possède une grande stabilité thermique ($\Delta T = 116^\circ\text{C} > 100^\circ\text{C}$). Donc cette composition vitreuse est parfaitement appropriée à une mise en forme par le fibrage.

D'un point de vue optique, les verres présentent une bonne qualité optique, une excellente homogénéité et une fenêtre de transparence optique qui s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge. L'indice de réfraction diminue en fonction de l'ajout de ZnO pour les verres TTZ et TGZ. Nous avons corrélé cette variation à la faible polarisabilité électronique de ZnO par rapport à celle de TeO_2 . Par ailleurs, l'énergie de gap optique E_g augmente avec l'ajout de ZnO dans la composition du verre, ce qui est en accord avec la diminution de la légère teinte jaune avec l'ajout de ZnO.

Concernant la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre des verres TTZ. La diminution de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre avec l'ajout de ZnO, nous a permis de montrer l'importance de la présence de chaînes composées de ponts Te-O-Te dans la structure du verre à base de dioxyde de tellure. La diminution de la distance moyenne de la liaison Te-O et/ou la diminution du caractère ionique de cette liaison avec l'ajout de ZnO peut être corrélée à la diminution de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre. Les mesures d'optique non linéaire des verres TGZ sont en cours.

Conclusion générale

Des mesures complémentaires par RMN du solide notamment devraient nous permettre de mieux appréhender le rôle du zinc, du titane et du germanium dans le réseau tellurite et ainsi améliorer notre compréhension de l'organisation des chaînes afin de pouvoir corréler avec plus de clarté les mesures élastiques à la structure des verres.

Résumé:

Les matériaux tellurites possèdent des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles, avec des valeurs de la susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois de l'ordre de 10 à 50 fois supérieures à celle de la silice pure, favorisant alors l'efficacité des effets non linéaires. L'origine de ces propriétés optiques exceptionnelles est associée non seulement à la présence de la paire électronique libre mais aussi à une « délocalisation » électronique très forte le long des ponts Te-O-Te dans des chaînes polymérisées $(\text{TeO}_2)_p$. Ainsi, nos recherches expérimentales ont porté sur les deux systèmes ternaires suivants : $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ (TTZ) et $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ (TGZ).

Les domaines vitreux ont été délimités, la stabilité thermique augmente en fonction de l'ajout de ZnO, TiO_2 et GeO_2 . L'étude vibrationnelle réalisée par spectroscopie de diffusion Raman et réflectivité spéculaire infrarouge, a mis en évidence une faible dépolymérisation du réseau vitreux par rupture des chaînes formées via des ponts Te-O-Te. Pour les teneurs élevées en ZnO, ce dernier contribue à une compensation de cette rupture par la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn. Une étude complète des propriétés élastiques a été menée à la fois à température ambiante et en fonction de la température, notamment au passage de la température de transition vitreuse. L'augmentation de la teneur en ZnO dans les verres TTZ et TGZ a augmenté globalement les modules élastiques. Enfin, la diminution de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre avec l'ajout de ZnO, nous a permis de montrer l'importance de la présence de chaînes composées de ponts Te-O-Te dans la structure du verre à base de dioxyde de tellure.

Mots clés : [tellurite, diffusion Raman, propriétés élastiques, optique non linéaire]

Summary:

Tellurite materials possess exceptional nonlinear optical properties, with values of the third-order nonlinear optical susceptibility are 10 to 50 times higher than in pure silica, favoring then the efficiency of the nonlinear effects. The origin of these exceptional optical properties is not only associated with the presence of the electronic lone pair, but also with the very strong electronic "delocalization" along Te-O-Te bridges in polymerized chains $(\text{TeO}_2)_p$. Our experimental researches concerned the following both ternary glass systems: $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ (TTZ) and $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ (TGZ).

The glass formation domains were determined, the thermal stability increases with the increased amount of ZnO, TiO_2 and GeO_2 . The vibrational study carried out using Raman spectroscopy and specular infrared reflectivity, revealed that the increase of the ZnO amount leads to a slight depolymerization of the glass network by breaking chains formed via Te-O-Te bridges. For higher ZnO contents, the latter contributes to a compensation of this break by the formation of new bridges: Te-O-Zn and/or Zn-O-Zn. Mechanical properties were studied at the same time at room and high temperature, in particular around the glass transition temperature. The increase of the ZnO content in TTZ and TGZ glasses increased globally elastic modulus. Finally, the decrease of the third-order nonlinear optical susceptibility with the increased ZnO concentration emphasizes the role of the presence of chains consisted of Te-O-Te bridges in the structure of the tellurite glass.

Keywords: [tellurite, Raman scattering, mechanical properties, nonlinear optics]

